



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**MICAELLI CIANE SOBRINHO DE SOUSA**

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO  
PRODUZIDO A PARTIR DO ENDOCARPO DO COCO BABAÇU (*Attalea  
speciosa*)**

**PROPOSTA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II**

**Bagé, 2018**

**MICAELLI CIANE SOBRINHO DE SOUSA**

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO  
PRODUZIDO A PARTIR DO ENDOCARPO DO COCO BABAÇU (*Attalea  
speciosa*)**

Proposta de Trabalho de Conclusão de Curso II, apresentado para o Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Felki de Almeida.

Co-orientador: Prof. Mauricio Dalla Costa Rodrigues da Silva

Colaboradora: Elenara Oliveira da Silva

**Bagé, 2018**

**MICAELLI CIANE SOBRINHO DE SOUSA**

**ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO  
PRODUZIDO A PARTIR DO ENDOCARPO DO COCO BABAÇU (*Attalea  
speciosa*)**

Proposta de Trabalho de Conclusão de Curso II, apresentado para o Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida.

Co-orientador: Prof. Mauricio Dalla Costa Rodrigues da Silva

Colaboradora: Elenara Oliveira da Silva

Proposta de trabalho de conclusão de curso apresentada em 20/12/2018.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida  
(UNIPAMPA)

---

Prof. Mauricio Dalla Costa Rodrigues da Silva  
(UNIPAMPA)

---

Prof. Dr. Fernando Junges  
(UNIPAMPA)

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

S725a Sousa, Micaelli Ciane Sobrinho de  
Adsorção de azul de metileno utilizando carvão  
ativado produzido a partir do endocarpo do coco babaçu  
/ Micaelli Ciane Sobrinho de Sousa.  
65 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA,  
2018.

"Orientação: André Ricardo Felk de Almeida".

1. adsorção. 2. carvão ativado. 3. coco babaçu.  
I. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais, por serem essenciais na minha vida e a toda minha família e amigos por me incentivarem a não desistir dos meus sonhos.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por permitir a realização deste sonho.

Agradeço ao meu pai Adailson Moreira de Sousa e a minha mãe Antônia Alves sobrinho, por colocarem seus planos de lado para que eu pudesse viver meu sonho, me apoiaram e nunca me deixaram desistir.

Agradeço aos meus avós Maria Seraphim Moreira de Sousa e Luíz Fernandes de Sousa, pela criação que me deram, por acreditarem na minha vitória, e por participarem ativamente de toda essa batalha. Agradeço ainda a minha avó Maria de Nazaré Alves Sobrinho por não ter medido esforços para vir comigo ao saber a notícia da aprovação e lá se foram três dias de ida e três dias de volta dentro de um ônibus para que eu fosse a primeira neta a ir a universidade.

Agradeço aos meus tios, por terem apoiado a causa junto com meus pais, por serem tios, pais e irmãos em muitos momentos.

Agradeço ao meu namorado Davidson Pereira Machado por ter me acompanhado nessa jornada e nunca ter desistido da gente apesar da distância, os momentos de estresse e as correrias do dia a dia.

Agradeço aos amigos que sofreram juntos comigo e contribuíram de diversas formas para a realização deste trabalho, Alyne Granja, Gabriela Cavalcanti, Ana Paula Castro, Raphaela Moreira, Natallia Souza, Amanda Scholant, Laiz Tarouco, Elenara Oliveira, Thamires, Maele, Elizandra, Rafaela Fagundes. Agradeço ainda aos membros da atlética por esse ano incrível.

Agradeço aos professores por todos os ensinamentos, ao meu orientador André Felk por toda paciência e dedicação, ao meu co-orientador Maurício, por ter abraçado a causa mesmo de longe e ao professor Fernando Junges por todas as considerações.

“O sucesso nada mais é que ir de fracasso em fracasso sem que se perca o entusiasmo.”

(Winston Churchill)

## RESUMO

O babaçu (*Attalea speciosa*) é considerado o maior recurso oleífero nativo do mundo e um dos maiores produtos extrativistas do Brasil, ocupando uma área de aproximadamente 18 milhões de hectares e contribuindo para a economia de alguns estados da federação, sendo eles o Maranhão, o Piauí e o Tocantins. O fruto tem um grande potencial industrial devido versatilidade do seu uso, em que todas as partes podem ser utilizadas. O carvão ativado é uma forma microcristalina não grafítica do carbono difundido por possuir alta porosidade e alta área superficial que lhe atribui a capacidade de adsorver moléculas tanto em fase líquida como em fase gasosa. Devido a essas propriedades, é um adsorvente de interesse industrial com inúmeras aplicações. A produção do carvão ativado é realizada através da carbonização pela pirólise de uma vasta variedade de matérias-primas, desde que tenha um alto teor de carbono. A ativação do material precursor pode ser física, utilizando vapores de água, CO<sub>2</sub>, ou uma mistura dos dois gases, ou química, utilizando agentes ativantes, como ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou hidróxidos de metais alcalinos. O propósito da ativação é aumentar a área superficial do carvão devido à liberação ou criação de novos poros, para então poder ser utilizado como meio adsorvente de efluentes têxteis, por exemplo. Estima-se que seja produzido cerca de 700 mil toneladas por ano de corantes e que cerca de 10 a 20% desses corantes são perdidos durante o processo, tendo por destino o efluente da indústria. Desta forma, vêm surgindo diversos estudos que visam o tratamento através da remoção destes corantes presentes em efluentes industriais. Dentre eles, a adsorção, que é uma operação unitária de transferência de massa sólido-líquido ou sólido-gás que explora a capacidade de certos sólidos em concentrar em sua superfície algumas substâncias existentes em solução. É um método simples e bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas à baixas concentrações. Por esse motivo é amplamente utilizada no tratamento de efluentes líquidos industriais. Nesse panorama, esse trabalho teve por objetivo produzir e caracterizar o carvão ativado elaborado através do endocarpo do coco babaçu (*Attalea speciosa*), com o propósito de utilizá-lo como adsorvente para remoção do corante azul de metileno. O rendimento do carvão ativado produzido foi de 34,91%. As amostras apresentaram uma granulometria de 0,32 mm para a amostra *in natura*, 0,19 mm para o carvão ativado e de 0,31 mm para a amostra impregnada. A massa específica obtida para

cada material foi  $1444,77 \text{ kg m}^{-3}$  para amostra *in natura*,  $1421,88 \text{ kg m}^{-3}$  para a amostra impregnada e  $1435 \text{ kg m}^{-3}$  para o carvão ativado. Para a massa específica aparente e a porosidade do leito resultados obtidos foram de  $684,97 \text{ kg m}^{-3}$  e  $0,53$  para amostra *in natura*,  $655,00 \text{ kg m}^{-3}$  e  $0,54$  para amostra impregnada e de  $656,40 \text{ kg m}^{-3}$  e  $0,54$  para o carvão ativado respectivamente. Os valores da umidade em base úmida foram de  $8,84\%$  para amostra *in natura*,  $1,38\%$  para amostra impregnada e de  $0,34\%$  para o carvão ativado e para o teor de cinzas obteve-se  $1,56\%$  para a amostra *in natura* a amostra impregnada obteve  $4,42\%$  de cinzas enquanto que o carvão ativado apresentou um percentual de  $30,93$ . Para análise de voláteis os valores foram de  $84,5\%$  para amostra *in natura*,  $52,61\%$  para amostra impregnada e de  $17,83\%$  para o carvão ativado. Nas curvas termogravimétricas foi possível observar constatar três zonas de perda de massa. A primeira presente apenas nas amostras *in natura* e no carvão ativado, é devido a perda de umidade. O segundo e o terceiro pico presente nas amostras *in natura* e impregnada, refere-se à degradação da hemicelulose e da celulose, não sendo observado no carvão ativado. Para os ensaios de cinética de adsorção o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo segunda ordem, em todos os casos. Para os ensaios de isotermas de adsorção o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste e a quantidade máxima adsorvida para cada modelo foi de  $9,146 \text{ mg g}^{-1}$  a adsorção com a amostra *in natura*,  $39,252 \text{ mg g}^{-1}$  para o material impregnado e de  $39,015 \text{ mg g}^{-1}$  para o carvão ativado, estando estes valores abaixo ao encontrado na literatura para adsorção de azul de metileno em carvão ativado.

Palavras-chave: Adsorção. Coco babaçu. Carvão ativado. Pirólise.

## ABSTRACT

Babaçu (*Attalea speciosa*) is one of the largest natural resources in the world and one of the main extractive products in Brazil, occupying an area of 18 million hectares and contributing to an economy of some states of the federation, such as Maranhão, Piauí and Tocantins. The fruit has a great industrial potential due to the versatility of its use, in which all parts can be used. Activated carbon is a non-graphitic microcrystalline form of carbon diffused by its high porosity and surface capacity which attributes its ability to adsorb the molecules either in the liquid phase as in the gas phase. Due to these properties, it is an adsorbent of industrial interest with several applications. The production of the coal is carried out by the carbonization by the pyrolysis of a great variety of raw materials, as long as it has a high carbon content. Activation of the precursor material can be physical, using water vapor, CO<sub>2</sub>, or a mixture of the two gases, or chemical using activating agents such as ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or alkali metal compounds. The purpose of the expansion is to increase the surface area of the coal due to the release or creation of new pores, so that it can be used as an adsorbent mean for textile effluents, for example. It is estimated that about 700,000 tons per year of dyestuffs are produced and that about 10 to 20% of these dyestuffs are lost during the process, having as destination the effluent industry. Thus, several studies have appeared that aim at the treatment through the removal of these dyes present in industrial effluents. Among them, adsorption, which is a solid-liquid or solid-gas mass transfer unit operation that exploits the ability of certain solids to concentrate on their surface some substances in solution. It is a simple and effective method for the removal of species in low concentration solutions. For this reason the treatment of industrial liquid effluents is widely used. In this scenario, the objective of this work was to produce and characterize the activated charcoal produced through the endocarp of babaçu coconut, with the purpose of using it as an adsorbent for the removal of the methylene blue dye. The yield of activated carbon was 34.91%. The samples had a granulometry of 0.32 mm for the *in natura* sample, 0.19 mm for the activated carbon and 0.31 mm for the impregnated sample. The specific mass obtained for each material was 1444.77 kg m<sup>-3</sup> for sample *in natura*, 1421.88 kg m<sup>3</sup> for the impregnated sample and 1435 kg m<sup>-3</sup> for the activated carbon. For the apparent specific mass and the porosity of the bed the obtained results were of 684,97 and 0,53 for *in natura* sample, 655,00

and 0,54 for impregnated sample and of 656,40 and 0,54 for the activated carbon, respectively. The values for moisture in wet basis were 8.84% for *in natura* sample, 1.38% for impregnated sample and 0.34% for activated carbon, for ash content, 1.56% for sample *in natura* the impregnated sample obtained 4.42% of ashes while the activated carbon presented a percentage of 30,93. For volatile analysis, the values were 84.5% for *in natura* sample, 52.61% for impregnated sample and 17.83% for activated carbon. In the thermogravimetric curves it was possible to observe three zones of mass loss. The first present only in the *in natura* samples and the activated carbon, is due to loss of humidity. The second and third peak present in the samples *in natura* and impregnated, refers to the degradation of hemicellulose and cellulose, not being observed in activated carbon. For the adsorption kinetics tests, the model that best fits the experimental data was the pseudo second order model for all cases. For the adsorption isotherms, the Langmuir model presented the best fit and the maximum adsorbed amount for each model was 9,146 mg g<sup>-1</sup> for the adsorption with the *in natura* sample, 39,252 mg g<sup>-1</sup> for the impregnated material and 39,015 mg g<sup>-1</sup> for the activated carbon, being these values below the one found in the literature for the adsorption of methylene blue on activated carbon.

Keywords: Adsorption. Babaçu coconut. Activated charcoal. Pyrolysis.

## LISTA DE FIGURAS DO TCC II

Figura 1 – Palmeira e fruto do coco babaçu	15
Figura 2 – Cortes longitudinal e transversal do coco babaçu	17
Figura 3 – Estrutura molecular do corante azul de metileno	22
Figura 4 – Representação dos mecanismo de transferência de massa envolvido no processo de adsorção.	23
Figura 5 – Tipos de isotermas	26

## LISTA DE FIGURAS DO ARTIGO

Figura 1 - Esquema experimental de carbonização	35
Figura 2 - Diferenças morfológicas entre as amostras	37
Figura 3 - Derivada da perda de massa em função da temperatura.	38
Figura 4 - Cinética de adsorção do azul de metileno para a amostras <i>in natura</i>	39
Figura 5 - Cinética de adsorção do azul de metileno para a amostra impregnada	39
Figura 6 - Cinética de adsorção do azul de metileno para o carvão ativado	40
Figura 7 - Capacidade de adsorção em função da concentração de azul de metileno	42

## LISTA DE QUADROS DO TCC II

Quadro 1 – Estado da Arte em adsorção Sólido-Líquido

30

## LISTA DE TABELAS DO ARTIGO

Tabela 1 - Resultados da caracterização física e fisiológica	36
Tabela 2 - Dados obtidos através dos modelos de ajustes das Isotermas	43

## **LISTA DE SIGLAS DO TCC II**

AOAC – Association of Official Analytical Chemists

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

CA – Carvão Ativado

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

RS – Rio Grande do Sul

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

## NOMENCLATURA DO TCC II

$d_e$	Diâmetro equivalente	[L]
$d_{pi}$	Média das aberturas das peneiras	[-]
$d_s$	Diâmetro médio de <i>Sauter</i>	[L]
$q_e$	Capacidade de adsorção	[M M <sup>-1</sup> ]
$q_t$	Quantidade adsorvida em determinado tempo	[M M <sup>-1</sup> ]
$q_{max}$	Capacidade máxima de adsorção	[M M <sup>-1</sup> ]
$k_1$	Constante de velocidade para o modelo pseudo primeira- ordem	[T <sup>-1</sup> ]
$k_2$	Constante de velocidade para o modelo pseudo segunda-ordem	[M M <sup>-1</sup> T <sup>-1</sup> ]
$k_{dif}$	Constante de velocidade de difusão intrapartícula	[M M <sup>-1</sup> T <sup>-1/2</sup> ]
$K_L$	Constante de Langmuir	[L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]
$K_F$	Constante de Freundlich	[M M <sup>-1</sup> ][L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ] <sup>1/n</sup>
$K_R$	Constante de Redlich-Peterson	[L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]
$K_T$	Constante de Temkin	[L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]
$n_F$	Fator de heterogeneidade de Freundlich	[-]
$a_R$	Constante de Redlich-Peterson	[L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]
$\beta$	Coefficiente de heterogeneidade	[-]
$m_{ad}$	Massa do adsorvente	[M]
$m_c$	Massa de cinzas	[M]
$m_i$	Massa inicial	[M]
$m_f$	Massa final	[M]
$S$	Área superficial externa do material adsorvente	[L <sup>2</sup> L <sup>-3</sup> ]
$S_m$	Área de microporos	[L <sup>2</sup> ]
$T$	Temperatura	[θ]
$t$	Tempo	[T]
$U_{BU}$	Umidade base úmida	[MM <sup>-1</sup> ]
$U_{BS}$	Umidade base seca	[MM <sup>-1</sup> ]
$V$	Volume da solução	[L <sup>-3</sup> ]
$V_m$	Volume de microporos	[L <sup>-3</sup> ]

$V_{ms}$	Volume de macroporos	$[L^{-3}]$
$V_p$	Volume total de poros	$[L^{-3}]$
$x_i$	Fração mássica retida da partícula de diâmetro $i$	$[-]$
%C	Teor de cinzas	$[-]$
$\rho_{bulk}$	Massa específica aparente	$[ML^{-3}]$
$\rho_{real}$	Massa específica real	$[ML^{-3}]$
$\varepsilon$	Porosidade do leito	$[-]$
$\lambda$	Comprimento de onda	$[L^{-1}]$

## NOMECLATURA DO ARTIGO

$d_s$	Diâmetro médio de <i>Sauter</i>	[L]
$q_e$	Capacidade de adsorção	[M M <sup>-1</sup> ]
$q_t$	Quantidade adsorvida em determinado tempo	[M M <sup>-1</sup> ]
$q_{max}$	Capacidade máxima de adsorção	[M M <sup>-1</sup> ]
$k_1$	Constante de velocidade para o modelo pseudo primeira- ordem	[T <sup>-1</sup> ]
$k_2$	Constante de velocidade para o modelo pseudo segunda-ordem	[M M <sup>-1</sup> T <sup>-1</sup> ]
$k_{dif}$	Constante de velocidade de difusão intrapartícula	[M M <sup>-1</sup> T <sup>-1/2</sup> ]
$K_L$	Constante de Langmuir	[L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]
$K_F$	Constante de Freundlich	[M M <sup>-1</sup> ][L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ] 1] <sup>1/n</sup>
$K_R$	Constante de Redlich-Peterson	[L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]
$n_F$	Fator de heterogeneidade de Freundlich	[-]
$a_R$	Constante de Redlich-Peterson	[L <sup>3</sup> M <sup>-1</sup> ]
$\beta$	Coefficiente de heterogeneidade	[-]
$T$	Temperatura	[ $\theta$ ]
$t$	Tempo	[T]
$U_{BU}$	Umidade base úmida	[MM <sup>-1</sup> ]
%C	Teor de cinzas	[-]
$\rho_{bulk}$	Massa específica aparente	[ML <sup>-3</sup> ]
$\rho_{real}$	Massa específica real	[ML <sup>-3</sup> ]
$\varepsilon$	Porosidade do leito	[-]
$\lambda$	Comprimento de onda	[L]

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>24</b>
<b>2.1 Coco babaçu (<i>Attalea speciosa</i>)</b>	<b>24</b>
<b>2.1 Carvão Ativado</b>	<b>26</b>
<b>2.3 Corantes e Efluentes</b>	<b>28</b>
<b>2.4 Adsorção</b>	<b>31</b>
<b>2.5 Estado da Arte em Adsorção Sólido-Líquido</b>	<b>39</b>
<b>3 ARTIGO</b>	<b>40</b>
<b>5 CONCLUSÃO</b>	<b>57</b>
<b>6 SUJESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>58</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>59</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Corantes são empregados em formulações para melhorar a aparência em diversos produtos, como produtos farmacêuticos, alimentícios, têxtil, entre outros. No entanto, maior parte da produção mundial dos corantes, que chegam a ser cerca de 700.000 ton/ano, é destinada à indústria têxtil. Desta forma, estima-se que cerca de 1.000 ton/ano de corantes são descartados junto aos despejos da indústria têxtil, uma vez que boa parte do corante aplicado ao tecido não consegue se fixar nele e é eliminado na água do processo. A cor é o primeiro contaminante a ser reconhecido em águas residuais e a sua presença na água é altamente visível e indesejável, pois além da poluição visual, causam sérios danos a flora e a fauna (SILVA E OLIVEIRA, 2012; JORGE et al., 2015).

O crescente interesse em relação aos despejos dos efluentes tanto pelas indústrias como pelos órgãos ambientais, elevou a quantidade de estudos direcionados a novos possíveis métodos de tratamentos. Dentre eles estão os processos de precipitação, troca iônica, coagulação osmose reversa e adsorção (COSTA et al., 2015)

A adsorção é uma técnica de separação de um ou mais componentes que são fixados por meio de ligações químicas ou físicas em um meio adsorvente. É uma técnica relativamente simples e, dependendo do material que será o adsorvente, se torna economicamente viável (LARGITTE E PASQUIER, 2016). Desta forma, diversos materiais, tais como, argilas (SARTORI et al., 2011), bagaço de cana (JORGE et al., 2015) e carvões ativados de diversos materiais precursores, têm sido estudados nos processos de adsorção de contaminantes orgânicos (GONÇALVES, 2007).

Os carvões ativados são muito eficientes na remoção de poluentes orgânicos dissolvidos em meio aquoso, pois, devido a sua estrutura porosa, possui uma elevada área superficial (LARGITTE E PASQUIER, 2016). Dois métodos podem ser empregados para a produção do carvão ativado. No método da ativação física é realizada a pirólise que uma etapa de preparação do material a temperaturas superiores a 400 °C em atmosfera inerte, a fim de eliminar componentes e gases voláteis. Já no método de ativação química, a pirólise é realizada após a impregnação do material com o agente ativante, tais como  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $KOH$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ . São esses agentes de desidratação que influenciam na decomposição pirolítica e inibem

a formação de alcatrão, aumentando o rendimento do carbono (COSTA et al., 2015). Devido apresentar menor temperatura de ativação, maior rendimento e obtenção de um material com maior área superficial específica, este método é preferível para tratamento de efluentes líquidos (COSTA et al., 2015).

Grande parte dos estudos com adsorventes buscam o uso de materiais alternativos de baixo custo que possam ser aplicados na produção de carvão ativado em substituição ao carvão mineral, que tem um valor de mercado elevado. Materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser convertidos em carvão ativado e, por conseguinte, serem utilizados como material adsorvente (COSTA et al., 2015).

O coco babaçu (*Attalea speciosa* Mart. ex Spreng) é de origem brasileira, é encontrado na região de transição entre o cerrado e a mata amazônica e é de grande representação econômica e social nestas regiões. A palmeira do coco babaçu produz os frutos dispostos em cachos. Os frutos possuem quatro partes principais, o epicarpo, o mesocarpo, o endocarpo e a amêndoa, no qual o endocarpo representa a maior parte do fruto (COSTA MACHADO et al., 2006). O fruto em si possui um grande potencial industrial, visto que todas as partes podem ser aproveitadas. O seu uso vem crescendo nos últimos anos na indústria cosmética, mas ainda é na culinária que é mais propagado (PAISANO SOLER et al., 2007).

Em vista disto, o presente trabalho visou à produção do carvão ativado a partir do endocarpo do coco babaçu a fim de utilizá-lo como meio adsorvente para tratamento de efluente têxtil. Os dados experimentais obtidos permitiram a confecção de um artigo onde estão sintetizados os seguintes resultados:

- a) caracterização física da matéria prima (massa específica real e aparente, esfericidade, diâmetro de partícula, porosidade, área superficial específica, teor de cinzas, umidade e análise termogravimétrica);
- b) produção do carvão ativado através da ativação química com  $H_3PO_4$  e a carbonização sob atmosfera inerte;
- c) Caracterização física e físico-química do carvão obtido (massa específica real e aparente, diâmetro de partícula, porosidade, teor de cinzas, umidade e análise termogravimétrica);
- d) Realização de estudos de cinética e equilíbrio de adsorção através de isotermas, ajustando-se a modelos previstos na literatura;

- e) obtenção da capacidade máxima de adsorção do corante azul de metileno, e
- f) comparar os resultados obtidos com dados da literatura.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Coco babaçu (*Attalea speciosa*)

O babaçu é um tipo de palmeira da família botânica *Arecaceae* da subfamília *Cocosoideae*, está presente em diversos países da América Latina. É uma palmeira monocaule de aproximadamente 20 m de altura e estipe liso com um diâmetro de até 41 cm, conforme fotografia da Figura 1. Encontra-se em formações conhecidas como babaçuais que cobrem cerca de 196 Km<sup>2</sup> distribuída em quatro regiões brasileiras e 9 estados. É uma planta típica de transição entre o cerrado, floresta amazônica e o semiárido nordestino brasileiro (MACHADO et al., 2006; SOLER et al., 2007; CARAZZA, 2012). A Figura 1 mostra uma fotografia ilustrativa de uma palmeira e fruto do coco babaçu.

Figura 1 - Palmeira e fruto do coco babaçu



Fonte: Cerratinga, disponível em <<http://www.cerratinga.org.br/babacu/>>

A família *Arecaceae* possui gêneros *Ataltea*, *Scheelea*, *Orbinya*, *Maximiliana* e *Markleya*. As espécies mais conhecidas e que tem o uso mais difundido são a *Attalea phaleratae* *Attalea speciosa*. Dependendo da região, o coco babaçu pode ser conhecido também como coco-palmeira, coco-de-macaco, baguaçu, pindoba, entre

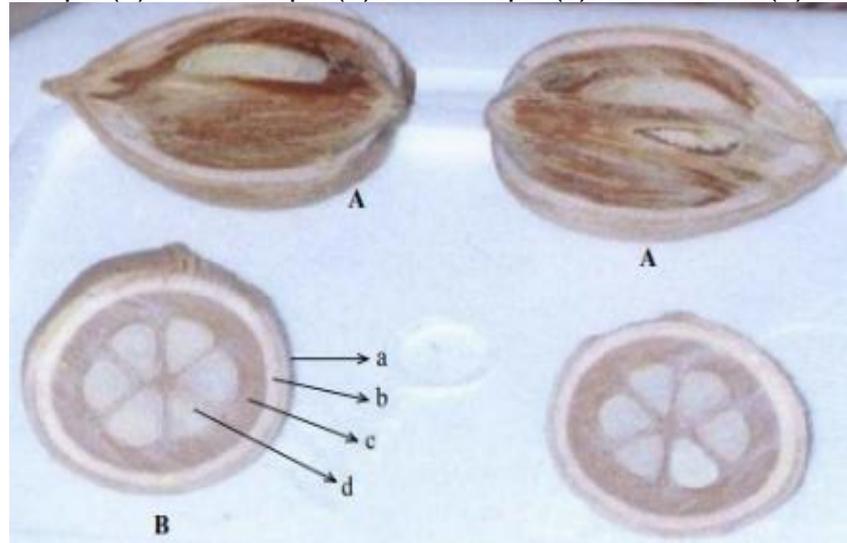
outros. Cada palmeira pode produzir até 2.000 frutos, com época de frutificação anual. Os frutos chegam a pesar entre 40 a 400 gramas de peso seco e são dispostos em cachos, como visto na Figura 1 (ARAÚJO, 2008 apud MEDEIROS-COSTA, 1985; CARAZZA, 2012; QUEIROGA et al., 2015).

O tempo em que os cachos com os cocos levam para cair é de nove meses. O ideal é que eles sejam coletados em até no máximo 10 dias após sua queda para evitar que sejam infectados por fungos e apodreçam. O trabalho de colheita dos cocos limita-se ao recolhimento dos cocos e ao transporte para o lugar onde serão quebrados, isto é, processados. Alguns frutos devem ser deixados no chão para possibilitar a regeneração da espécie (QUEIROGA et al., 2015).

Tradicionalmente o processamento do coco babaçu é feito de forma manual, geralmente por mulheres que se autodenominam “quebradeiras de coco” (QUEIROGA et al., 2015). O extrativismo do babaçu envolve o trabalho de mais de 100 mil famílias somente no Maranhão em função dos diversos usos que ele oferece (FIGUEIREDO, 2005 apud QUEIROGA et al., 2015). As folhas são utilizadas na armação de cobertura para casa e, nos períodos de seca para alimentação animal. Com as fibras das folhas é possível confeccionar cestos, peneiras e diversos tipos de produtos artesanais. Seu estipe é utilizado na fabricação de móveis, como adubo natural, ou ainda, extrai-se o palmito, que se encontra no interior do caule. Do caule da palmeira jovem, extrai-se uma seiva que quando fermentada produz vinho. Da amêndoa, extrai-se um leite extremamente nutritivo e o óleo. O mesocarpo pode ser utilizado para produzir carvão ou, quando processado, fornece uma farinha chamada de pó do babaçu, utilizada como complemento alimentar (CERRATINGA).

A composição física do coco babaçu, composta por quatro partes principais, pode ser vista na Figura 2. O epicarpo (15%) são fibras resistentes utilizadas principalmente na fabricação de escovas e tapete; o mesocarpo (20%) contém cerca de 20 a 25% de amido; o endocarpo (60%), e as amêndoas (6%), onde mais de 60% é composta por um óleo rico em ácido láurico e o restante corresponde a torta, que é usada principalmente para ração animal (ROSA, 1986; PINHEIRO E FRAZÃO, 1995; WANDECK, 1995; DE MACHADO et al., 2006).

Figura 2- Cortes: longitudinal (A), transversal (B) do coco babaçu. Componentes: epicarpo (a), mesocarpo (b), endocarpo (c), amêndoas (d).



Fonte - Porto, 2004

A maior parte do extrativismo do coco babaçu é destinado para produção do óleo vegetal, devido ao crescimento do seu uso na indústria cosmética. No entanto vem surgindo muitos estudos que visam explorar um maior número de aplicações para o fruto. Araújo (2008) diz que o epicarpo é excelente material para queima direta na geração de vapor e é também uma ótima fonte de fibras. O mesocarpo, material farináceo, que contém 13, 8% de amido, gera o etanol, além de encontrar aplicação na alimentação animal. Já o endocarpo fornece carvão de excelente qualidade, tanto para coque como para a síntese de carvão ativado.

## 2.1 Carvão Ativado

Anualmente cerca de 400.000 toneladas de carvão ativado são produzidas ao redor do mundo a partir de aproximadamente um milhão de toneladas de diversas matérias primas. Para que a produção de carvão ativado no Brasil se torne expressiva é preciso aperfeiçoar a sua utilização e os diversos precursores carbonáceos existentes no país, para desenvolver melhor tecnologia necessária (CLAUDINO, 2003).

O carvão ativado é preparado a partir de um material carbonáceo poroso que apresenta uma forma microcristalina, não grafitica e sofre um processamento para aumentar a porosidade interna. Em anos recentes, vários estudos relataram a

produção de carvão ativado a partir de resíduos, tais como, sementes de frutas (SILVA, 2015), bagaço de cana-de-açúcar (ANDRADE et al., 2018), pneus (ROMBALDO, 2008), madeira (LIMA et al., 2018), cascas de cocos (CAMBUIM, 2009), entre outros. São utilizados extensamente para a adsorção de poluentes em fases gasosas e líquidas, como suporte para catalisadores, na purificação de vários compostos e no tratamento de efluentes. A capacidade de adsorção do carvão ativado depende da natureza do precursor, do tamanho das partículas (grânulos ou pó) e do processo de produção escolhido. A qualidade dos carvões ativados é avaliada em termos de suas propriedades físicas de adsorção e da área superficial (CLAUDINO, 2003; BRUM, 2008)

A maior parte dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m<sup>2</sup>/g. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 m<sup>2</sup>/g (CLAUDINO, 2003).

A produção de carvão ativado envolve duas etapas, a carbonização do precursor em atmosfera inerte e a ativação do material carbonizado. A etapa de carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor sob atmosfera inerte a temperaturas superiores a 400 °C. Nesta etapa são removidos os componentes voláteis do precursor (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior (RAMOS et al., 2009). Na primeira fase do processo de carbonização, que acontece em torno de 170 °C, ocorre a secagem do material. Em uma temperatura acima disto se inicia a degradação parcial das substâncias da matéria prima com a evaporação de monóxido de carbono, dióxido de carbono e outros gases. Acima de 270 °C ocorre a decomposição exotérmica e a formação de alcatrão, que é a fração pesada originada desse processo de pirólise (CAMBUIM, 2009).

O processo de ativação pode ocorrer antes ou após o processo de pirólise e consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, caracterizada pela retirada de componentes como alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros (PEREIRA et al., 2008). Existem dois métodos principais para a ativação do carvão, sendo eles a ativação física e a ativação química. A ativação física consiste na reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio combinado, sendo o H<sub>2</sub>O e o CO<sub>2</sub> os mais comumente utilizados, ou ainda a mistura de ambos, já que quando submetidos a temperatura

superiores a 800 °C comportam-se como agentes oxidantes. Este processo forma uma estrutura de poro do tipo fenda bastante fina, obtendo assim um carvão mais apropriado para o uso em processos de adsorção de gases (CLAUDINO, 2003; PEREIRA et al., 2008; CAMBUIM, 2009). Na ativação química a matéria-prima é previamente impregnada com uma solução concentrada do agente ativante a temperaturas entre 400 e 900 °C (RAMOS et al., 2009). Os agentes ativantes mais comuns são o  $H_3PO_4$ , o  $ZnCl_2$  o  $KOH$  e o  $K_2CO_3$ . Nesse processo ocorre a ação desidratante do agente ativante sobre o precursor ainda não carbonizado, causando a degradação da celulose, juntamente com outros componentes presentes. A relação entre o peso do ativante e o peso do material seco deve ser considerado, visto que essa razão de impregnação atua na porosidade do produto final aonde o agente ativante incorporado no interior das partículas do precursor reage com os produtos da decomposição térmica, reduzindo o desprendimento de substâncias voláteis e inibindo a contração das partículas (CAMBUIM, 2009).

Existem três tipos de carvão ativado, o granular, o fibroso e o pó, e podem ainda ser classificados de acordo com o tamanho e a forma dos seus poros (SHCNEIDER, 2008). Podem conter microporos (diâmetro menor que 20 Å), mesoporos (diâmetro entre 20 e 500 Å) e macroporos (diâmetro maior que 500 Å), em que são essas propriedades que definem se a aplicação como adsorvente é viável ou não (IUPAC, 1997).

Para o caso de tratamento de efluentes líquidos, a ativação química seguida da pirólise é a mais indicada. Segundo Shcneider (2008), isto ocorre por que a ativação química altera significativamente as características do carvão produzido resultando na formação dos mesoporos e macroporos, isto é, gera carvões com poros grandes. Esse tipo de estrutura é importante por ter uma maior contribuição no fenômeno de transferência de massa, pois aumenta a área superficial do carvão ativado, que por sua vez aumenta o contato da partícula com o fluido (BANSAL E GOYAL, 2005).

### **2.3 Corantes e Efluentes**

A importância dos corantes para a civilização humana é bem evidente, visto que muitas indústrias utilizam corantes e pigmentos para colorir seus produtos. São exemplos disso as indústrias de tintas, plásticos, couro, papel, alimentos, entre outras

(GUARATINI E ZANONI, 2000). Estima-se que no mundo são produzidas anualmente entre  $7 \times 10^5$  e  $1 \times 10^6$  toneladas de corantes artificiais, sendo que 26.500 tons são produzidas somente no Brasil (DOTTO et al, 2011). Aproximadamente 10.000 tipos de corantes e pigmentos são utilizados industrialmente. Devido às baixas taxas de fixação ao longo do processamento, uma grande parcela destes corantes é descartada nos efluentes industriais (KUNZ, 2002).

Os corantes são compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual aparecem coloridos, devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila (KIMURA et al., 1999). A cor desses compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos, tais como etila, nitro, amino, entre outros. A fixação desses corantes é dada através de reações químicas ou da simples insolubilização (KIMURA et al., 1999; GUARATINI E ZANONI, 2000).

A maioria dos corantes tem origem sintética e estrutura aromática complexa. Eles podem ser classificados através da sua estrutura química (antraquinona, azo, dentre outros), através da forma como é fixado à fibra têxtil (corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, a cuba, de enxofre, dispersos, dispersivos e pré-metalizados) ou como aniônicos, catiônicos e não-iônicos (KUNZ, 2002; SILVA, 2005).

Não se sabe ao certo quando se iniciou o uso dos corantes, mas há indicações de seu uso pelo homem desde os primórdios das civilizações. No Egito, por exemplo, muitos dos tecidos encontrados em múmias eram coloridos. No entanto, com a descoberta dos corantes sintéticos nos séculos XVIII e XIX, bem como da influência da cor na aparência e, conseqüentemente, de uma maior aceitação dos produtos pelos consumidores, o interesse das indústrias pelo uso dos corantes artificiais aumentou, dando início a necessidade da remoção destes compostos das águas residuárias do processo, pois a contaminação de rios e lagos com estes compostos provocam, além da poluição visual, sérios danos à fauna e flora destes locais (DALLAGO, SMANIOTTO E OLIVEIRA, 2005; PRADO E GODOY, 2009). Com suas intensas colorações, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas (DALLAGO, SMANIOTTO E OLIVEIRA, 2005).

Um dos grandes consumidores dos corantes são as indústrias têxteis. Esse tipo de atividade industrial é, no contexto mundial, uma das maiores geradoras de

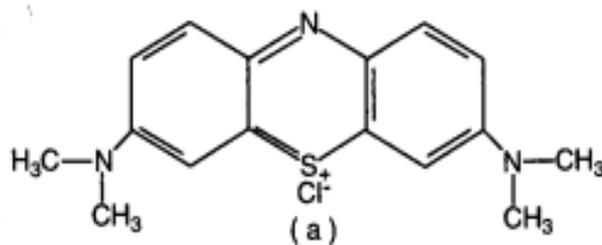
efluentes líquidos, consumindo cerca de 15% de toda água doce destinada às indústrias, devido à grande quantidade de água utilizada nos processos. A maior parte dessa água é utilizada no tingimento (52%), seguido pelos processos de preparação (41%), refrigeração (6%) e acabamento (1%). Os efluentes provenientes destas indústrias são complexos, contendo uma ampla variedade de corantes e outros produtos tais como dispersantes, ácidos, bases, sais, detergentes, umectantes, oxidantes, entre outros (PERUZZO, 2003; SILVA, 2005).

Devido a estas implicações ambientais, novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação ou imobilização destes compostos em efluentes têxteis, destacando a floculação combinada com flotação e eletroflotação, floculação com Fe(II)/Ca(OH), filtração em membrana, coagulação eletrocinética, destruição eletrocinética, troca iônica e os métodos de tratamento envolvendo a adsorção com o uso de carvão ativado e radiação por ultravioleta (UV) (SILVA, 2005). A remoção da cor pela adsorção é uma tecnologia que tem demonstrado bastante eficiência na subtração da cor, óleos e poluentes orgânicos de efluentes contaminados, principalmente quando o efluente contém baixas concentrações de moléculas de corantes (SILVA, 2005; DOTTO et al, 2011). Neste caso, os métodos convencionais, como o caso da coagulação seguida de separação por flotação ou sedimentação, que para remover corantes são economicamente desfavoráveis e/ou tecnicamente complicados. Assim, o processo de adsorção surge como alternativa para a remoção de corantes de efluentes (KUNZ, 2002).

Dentre os corantes mais utilizados no mundo, o azul de metileno tem ganhado espaço nas diferentes áreas de pesquisas, podendo ser usado como traçador de águas contaminadas em estudos de adsorção para tratamento de efluentes têxteis, na verificação do nível de bactérias no leite, nas análises de ácido ascórbico, detergentes, percloratos e peróxidos, entre outras funções (LONGHINOTTI, 1996). É um corante aromático heterocíclico solúvel em água ou álcool, é pouco tóxico e absorve intensamente na região do UV-visível ( $\lambda_{max} = 664\text{nm}$  em água). Possui a tendência de formar agentes agregadores, que altera a eficiência da fotossensibilização, diminuindo a quantidade de oxigênio singleto gerada na presença de um estímulo luminoso. Esse fenômeno pode ser minimizado pela inclusão de substituintes na estrutura, que podem ser carregados positiva ou negativamente, em virtude da repulsão eletrostática, aumentando a hidrofobicidade do corante, ou seja, a afinidade do corante com a água (LIMA et al. 2007).

Apesar de sua baixa toxicidade, a remoção do azul de metileno de águas ou efluentes é bastante estudada devido ao fato desse corante apresentar-se como uma molécula modelo com as bandas de absorção de suas diferentes espécies (monômeros, dímeros, agregados e espécies protonadas) bem conhecidas e em regiões distintas do espectro (LEAL, DOS ANJOS E MAGRIOTIS, 2011). Na Figura 3 é apresentada uma ilustração da estrutura molecular do corante azul de metileno.

Figura 3 - Estrutura molecular do corante azul de metileno

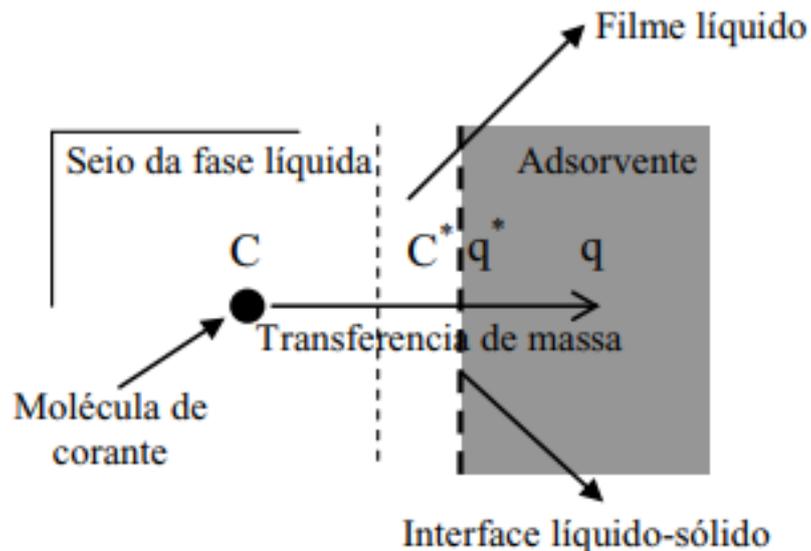


Fonte: LONGHINOTTI, 1996

## 2.4 Adsorção

A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado é uma das tecnologias mais importantes utilizadas para tratamento de efluentes industriais (SILVA GUILARDUCI, 2006). Geankóplis (1998) descreve o processo de adsorção de um ou mais componentes como um processo físico-químico de separação, em que um fluxo de gás ou líquido percola um leito de partículas sólidas que adsorvem os componentes do fluido. Dito isso, têm-se então a definição de adsorvente, sendo então um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de força física ou química aonde a substância adsorvida é denominada adsorvato. Desta forma, acontece a transferência seletiva de componente da fase fluida para a fase sólida, ocorrendo apenas um fenômeno de separação que é caracterizado pela transferência de massa e que possui como principais mecanismos presentes no processo a difusão do soluto do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente (difusão no filme líquido estagnado), a adsorção do soluto na superfície do adsorvente e a difusão do soluto nos poros do adsorvente. As etapas do processo são ilustradas na Figura 4 (SCHIMMEL, 2008; BORBA et al., 2008).

Figura 4 – Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção



Fonte: BORBA et al., 2008

Definidos os conceitos básicos, pode-se dividir o processo de adsorção em dois tipos, a adsorção física e a adsorção química. A adsorção física (fisissorção) ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças existentes entre as moléculas do próprio fluido (SCHIMMEL, 2008). É dada principalmente pela força de van der Waals e pela força eletrostática entre as moléculas de adsorvato e os átomos que compõe a superfície adsorvente (SUZUKI, 1989). Por ser completamente reversível, proporciona o reuso (regeneração) do adsorvente. Outro aspecto importante é que a adsorção física pode acontecer em múltiplas camadas, sendo sempre exotérmica e caracterizada por um processo espontâneo, pois ocorre redução na energia livre superficial do sistema (SCHIMMEL, 2008). Já o processo de adsorção química (quimissorção) é praticamente irreversível e dificilmente o adsorvente poderá ser reutilizado. Nesse fenômeno ocorrem ligações químicas entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato, envolvendo transferência de elétrons entre eles. Ocorre em uma única camada e geralmente após a adsorção física. É um processo

endotérmico, ou seja, um aumento na temperatura favorece a adsorção (SCHIMMEL, 2008).

Existem diversas vantagens na utilização do processo de adsorção como tratamento de efluentes em comparação com outras operações unitárias. A adsorção em meio líquido, por exemplo, tem uma baixa necessidade energética e sua implementação e operação são relativamente fáceis. Há também uma variedade de materiais que podem ser usados como adsorvente, e que ainda, podem ser regenerados e reutilizados diversas vezes, o que torna a adsorção uma operação de baixo custo. Além disso, a adsorção é eficiente, uma vez que pode remover todo o adsorvato da solução. Por outro lado, após a adsorção, uma operação unitária adicional, exemplo filtração, sedimentação ou centrifugação, pode ser necessária para fornecer uma boa separação sólido-líquido. Outra desvantagem é o alto custo de produção do carvão ativado que é o meio adsorvente mais comumente utilizado (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017).

Os sistemas de adsorção podem ser operados em regime de batelada ou contínuo. No sistema contínuo são utilizadas colunas de leito fixo que operam por meio de ciclos de regeneração. Já os sistemas batelada são, geralmente, empregados em tanques de mistura. Em vista disto, a construção de um modelo matemático para representar a dinâmica de adsorção requer um balanço de massa do sistema em que equações que representem apropriadamente os dados dos efeitos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos devem estar presentes (BORBA et al., 2008).

No que se refere aos efeitos cinéticos, é possível saber a velocidade com que o processo ocorre, fatores que o afetam, o tempo de permanência necessário para a sua conclusão. Além disso, é possível determinar as etapas de controle da taxa de transferência de massa. Os modelos cinéticos mais utilizados são os pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartículas (DOTTO et al., 2015). O modelo pseudo primeira-ordem é descrito conforme a Equação 1,

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

em que  $q_e$  é a quantidade do adsorvato adsorvido pela quantidade de adsorvente em  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $q_t$  é a quantidade de adsorvido em determinado tempo em  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $k_1$  é a constante de velocidade do modelo pseudo-primeira ordem em  $\text{min}^{-1}$ . O modelo pseudo primeira-ordem também é conhecido como modelo de Lagergren e diz que a sorção só ocorre em sítios localizados, não envolvendo ligação entre os íons sorvidos.

A energia de adsorção não é dependente da cobertura de superfície, a adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada na superfície adsorvente.

O modelo pseudo segunda-ordem segue basicamente as mesmas premissas do modelo pseudo primeira-ordem, exceto que a adsorção é governada por uma taxa de equação de ordem  $n$  (LARGITTE E PASQUIER, 2016). O modelo é descrito a conforme a Equação 2,

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

em que  $k_2$  é a constante de velocidade para o modelo pseudo-segunda ordem em  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ .

O modelo de difusão, representado pela Equação (3), assume que a difusão interna do adsorvato para a superfície do adsorvente é a etapa limitante é caracterizada por um coeficiente de difusão intrapartículas (LARGITTE E PASQUIER, 2016),

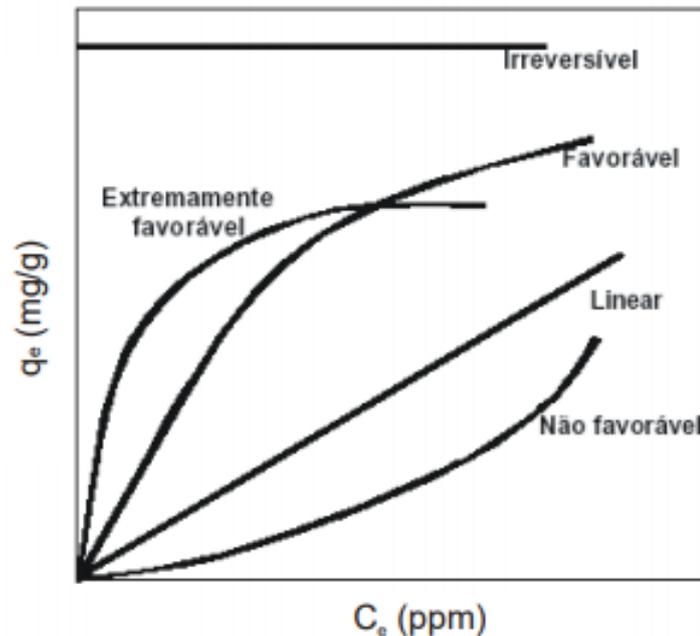
$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (3)$$

em que  $k_{dif}$  representa a constante de difusão intrapartícula em  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$  e  $C$  representa a espessura da camada limite, onde quanto maior o  $C$ , maior o efeito da camada limite.

Para o equilíbrio do processo de adsorção, a sua análise é de fundamental importância. Através dela é possível obter informações sobre o equilíbrio do processo. Esses dados são determinados por meio de curvas denominadas isotermas de adsorção que são obtidas quando em um processo a capacidade de adsorção varia com a concentração do adsorvente ou do adsorvato. O equilíbrio de adsorção pode então ser definido como uma propriedade fundamental, pois através dela é possível determinar a quantidade de espécies adsorvidas num dado conjunto de condições (geralmente concentração e temperatura), ou ainda como ocorre a adsorção seletiva quando dois ou mais componentes adsorvíveis coexistem. A quantidade de adsorvato presente no sólido é expressa por massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original.

A Figura 5 mostra as formas mais comuns de isotermas, em que a concentração de equilíbrio em solução ( $C_e$ ) é dada em ppm e a quantidade de material retido ( $q_e$ ) é dado em mg/g (SUZUKI, 1989; McCABE et al., 2001; CLAUDINO, 2003).

Figura 5 – Tipos de isotermas



Fonte: McCABE et al., 2001 apud SCHIMMEL, 2008

Na Figura 5, a isoterma linear que sai da origem reflete que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas côncavas são as mais favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixas concentrações de adsorvato no fluido. As isotermas convexas são desfavoráveis devido a sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Em geral, esse tipo de isoterma são raras e extremamente importantes para o entendimento do processo de regeneração (McCABE et al., 2001).

As isotermas de adsorção são descritas em muitas formas matemáticas em que algumas das quais se baseiam num quadro físico simplificado de adsorção e dessorção, enquanto outros são puramente empíricos e correlacionam dados experimentais em equações simples com dois ou, no máximo, três parâmetros, e quanto maior o número de parâmetros empíricos, melhor o ajuste entre os dados

experimentais e a equação empírica (SUZUKI, 1989). Nos itens que se seguem são descritos os principais modelos de isotermas de adsorção presentes na literatura.

#### - Isoterma de Langmuir

As isotermas de Langmuir são mais comumente encontradas em adsorção de soluções aquosas. É adequado para representar a adsorção física e propõe que a adsorção do adsorvato ocorre sobre uma superfície homogênea do adsorvente como monocamada. A forma inicial da curva segue a premissa básica de quanto maior a concentração de soluto, maior a adsorção. Ocorre em lugares específicos dentro do adsorvente, uma vez que cada molécula do corante ocupa um sítio, não existe interação entre moléculas. O adsorvente tem uma capacidade finita para o adsorvato, já que existe um número limitado de sítios e todos os sítios são idênticos e energeticamente equivalentes (CRINI E BADOT, 2007; BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017; CAMBUIM, 2009). A Equação 4 representa a descrição matemática da isoterma de Langmuir,

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

em que  $K_L$  é a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção em  $L \text{ mg}^{-1}$  e  $C_e$  é a concentração em equilíbrio do soluto que permanece em solução.

#### - Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich supõe que a adsorção ocorre em um ambiente heterogêneo, e que a quantidade adsorvida aumenta infinitamente com o aumento da concentração. O modelo se aplica à adsorção em superfícies heterogêneas, com interação entre moléculas adsorvidas. A energia de adsorção diminui exponencialmente (CRINI E BADOT, 2007; BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017). Na fase líquida, a isoterma de Freundlich é dada pela Equação (5),

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

Onde  $K_F (\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F})$  e  $n_F$  são constantes de Freundlich determinadas através gráfico  $\log Q_e$  versus  $\log C_e$  em que a inclinação da reta é  $1/n_F$  e a interseção é o  $\log K_F$

### . - Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson, devido á sua versatilidade, pode ser aplicado tanto em sistemas homogêneos, como em sistemas heterogêneos e é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich. É um modelo empírico, em que três parâmetros são utilizados para representar o equilíbrio de adsorção em ampla concentração (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017). O modelo é descrito conforme a Equação 6,

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (6)$$

Sendo  $K_R$  e  $a_r$  constantes de Redlich-Peterson em  $L g^{-1}$  e  $(L mg^{-1})^\beta$  respectivamente e  $\beta$  é o coeficiente de heterogeneidade, que varia entre 0 e 1.

### - Isoterma de Temkin

O modelo de Temkin pressupõe que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura devido a ligação do adsorvente com o adsorvato. A adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme da energia de ligação (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017). O modelo de Temkin é descrito na Equação 7,

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T C_e) \quad (7)$$

Onde  $R$  é a constante universal dos gases em  $kJ molK^{-1}$ ,  $T$  é a temperatura em  $K$ ,  $K_T$  é a constante de Temkin em  $L mg^{-1}$  e  $\Delta Q = -\Delta H$  que é a variação de energia de adsorção em  $kJ mol^{-1}$ .

### - Isoterma de Dubinin–Radushkevich

O modelo de isoterma de Dubinin–Radushkevich considera que o tamanho do adsorvente é comparável com tamanho dos microporos e a relação de equilíbrio para uma dada combinação de adsorvente pode ser expressa independentemente da

temperatura, usando o potencial de adsorção ( $\mathcal{E}$ ) (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017), conforme Equação 8,

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (8)$$

A curva característica da isoterma de Dubinin–Radushkevich apresenta uma forma gaussiana e, desse modo, o modelo pode ser descrito pela Equação 9,

$$q_e = q_{max} \exp(-\beta\varepsilon^2) \quad (9)$$

em que  $q_{max}$  é a constante de Dubinin–Radushkevich em mg g<sup>-1</sup>,  $\beta$  fornece a energia livre de sorção média e  $\mathcal{E}$  é o potencial de adsorção.

Em relação aos aspectos termodinâmicos, os mesmos também devem ser considerados nos estudos de adsorção. Aspectos como energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ) são importantes para determinar a espontaneidade da reação e o tipo de adsorção (física ou química). A espontaneidade é dada pela energia livre de Gibbs, que quando assume valores negativos indicam que a adsorção é espontânea. A variação de entalpia está diretamente ligada com o tipo de adsorção onde a adsorção química, por exemplo, assume valores entre 40 e 120 kJ mol<sup>-1</sup>. Acima disso, pode-se dizer que acontece uma fisissorção. Já a entalpia, analisa a desorganização na interface adsorvente/adsorvato. Valores positivos são interpretados como uma desorganização na interface (CAMBUIM, 2009)

Por meio de uma figura de Van't Hoff, que é baseada na Equação 10, é construído uma relação gráfica colocando-se o logaritmo neperiano da constante de equilíbrio de adsorção ( $\ln K_{ad}$ ) em função do inverso da temperatura ( $1/T$ ). Isso origina uma reta que fornece os valores dos parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$  e  $\Delta S$  a partir da inclinação e da interseção.

$$\ln K_{ad} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (10)$$

Na Equação 10  $K_{ad}$  é a constante de equilíbrio do processo de adsorção,  $\Delta H$  é a variação de entalpia e  $\Delta S$  a variação de entropia.

Os valores de  $\Delta G$  nas diferentes temperaturas são obtidos através da Equação 11.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

## 2.5 Estado da Arte em Adsorção Sólido-Líquido

O Quadro 1 apresenta alguns estudos recentes de adsorção com azul de metileno, demonstrando os meios adsorventes utilizados, tipo de ativações e os principais resultados.

Quadro 1 – Estado da arte de adsorção Sólido-Líquido

Autor	Meio adsorvente	Tipo de ativação	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Resultados obtidos
MARQUES E DOTTO (2018)	Fibra de piaçava	-	427,3	Redlich-Perterson
SILVA et al. (2018)	<i>Salvinia sp.</i>	-	301,875	Freundlich Pseudo segunda- ordem
Acioly et al. (2018)	Carvão ativado a partir do endocarpo do açaí	Física	148	Freundlich
SOARES (2014)	Carvão ativado a partir do bagaço de cana	Química	-	97% de remoção
LIMA (2017)	Biocarvão a partir do endocarpo do Ouricuri	-	-	Redlich-Perterson Pseudo segunda- ordem 99,4% de remoção

Fonte: Autor (2018)

É possível observar no Quadro 1 que os materiais carbonáceos têm sido bastante eficientes na remoção do azul de metileno em meio aquoso, mesmo que não seja feita a ativação. O modelo cinético que mais têm se ajustado é o pseudo segunda-ordem, então pode-se dizer que para a maioria dos materiais carbonáceos estudados, a velocidade da reação não depende da convecção de massa no sistema, isto é o processo não depende da difusão.

### 3 ARTIGO

#### Formatação exigida pela Revista de Ciências Exatas - EDUR

**RESUMO: Produção e caracterização de carvão ativado a partir do endocarpo do coco babaçu (*Attalea speciosa* Mart. ex Spreng) para adsorção de azul de metileno**

Este estudo teve como objetivo produzir e caracterizar o carvão ativado a partir do endocarpo do coco babaçu a fim de estudar o potencial adsorptivo do mesmo, comparando-o com a amostra *in natura* e impregnada. O material precursor foi ativado quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 60% em volume e submetido a pirólise em atmosfera inerte de nitrogênio em um reator tubular a uma temperatura de 500 °C. Ambas as amostras foram caracterizadas conforme o diâmetro da partícula, massa específica real e aparente, porosidade do leito, umidade em base úmida e, teor de cinzas e voláteis. Realizou-se também estudos de cinética e isotermas de adsorção. Os dados experimentais de adsorção foram ajustados aos modelos matemáticos de cinética pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula e aos modelos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson, para o estudo das isotermas. O rendimento do carvão ativado produzido foi de 34,91%. O modelo de pseudo primeira ordem nos ensaios de cinética foi o que melhor se ajustou em todos os casos, enquanto que para as isotermas o modelo de Lagmuir obteve um melhor com  $q_m$  de 9,146 mg g<sup>-1</sup> para amostra *in natura*, 39,252 mg g<sup>-1</sup> para amostra impregnada e de 39,015 mg g<sup>-1</sup> para o carvão ativado.

**Palavras-chave:** Adsorção. Coco babaçu. Carvão ativado.

**ABSTRACT: Production and characterization of activated carbon from the babaçu coconut endocarp (*Attalea speciosa* Mart. Ex Spreng) for adsorption of methylene blue**

This study aimed to produce and characterize the activated carbon from the endocarp of babaçu coconut in order to study its adsorptive potential, comparing it with the sample *in natura* and impregnated. The precursor material was chemically activated with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 60% by volume and subjected to pyrolysis in an inert atmosphere of nitrogen in a tubular reactor at a temperature of 500 ° C. Both samples were characterized according to the particle diameter, actual and apparent specific mass, bed porosity, wet basis moisture, and ash and volatile content. Studies of kinetics and adsorption isotherms were also carried out. The experimental adsorption data were adjusted to the mathematical models of pseudo-first-order kinetics, pseudo-second order

and intraparticle diffusion, and the Freundlich, Langmuir and Redlich-Peterson models for the study of isotherms. The yield of activated carbon was 34.91%. The model of pseudo first order in the kinetic tests was the best fit in all cases, whereas for the isotherms the Langmuir model obtained a better behavior with  $q_m$  of 9,146 mg g<sup>-1</sup> for in natura sample, 39,252 mg g<sup>-1</sup> for impregnated sample and 39,015 mg g<sup>-1</sup> for activated carbon.

**Keywords:** Adsorption. Babaçu coconut. Activated charcoal.

## INTRODUÇÃO

Corantes são empregados em formulações para melhorar a aparência em diversos produtos, como farmacêuticos, alimentícios, têxtil, entre outros. No entanto, maior parte da produção mundial dos corantes, que chegam a ser cerca de 700.000 toneladas por ano, é destinada à indústria têxtil, que gera efluentes com composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante, o que torna o seu tratamento mais difícil (ARAÚJO et al, 2006). Desta forma, estima-se que cerca de 1.000 ton/ano de corantes são descartados junto aos despejos da indústria têxtil, uma vez que boa parte do corante aplicado ao tecido não consegue se fixar nele e é eliminado na água do processo. A cor é o primeiro contaminante a ser reconhecido em águas residuais e a sua presença na água é altamente visível e indesejável pois causam sérios danos a flora e a fauna local (SILVA E OLIVEIRA, 2012; JORGE et al., 2015).

O crescente interesse em relação aos despejos dos efluentes tanto pelas indústrias como pelos órgãos ambientais, elevou a quantidade de estudos direcionados a novos possíveis métodos de tratamentos. Dentre eles estão os processos de precipitação, troca iônica, coagulação osmose reversa e adsorção (COSTA et al., 2015)

A adsorção é uma técnica de separação de um ou mais componentes que são fixados por meio de ligações químicas ou físicas em um meio adsorvente. É uma técnica relativamente simples e, dependendo do material que será o adsorvente, se torna economicamente viável (LARGITTE E PASQUIER, 2016). Desta forma, diversos materiais, tais como, argilas (SARTORI et al., 2011), bagaço de cana (JORGE et al., 2015) e carvões ativados de diversos materiais precursores, têm sido estudados nos processos de adsorção de contaminantes orgânicos (GONÇALVES, 2007).

Os carvões ativados são muito eficientes na remoção de poluentes orgânicos dissolvidos em meio aquoso, pois, devido a sua estrutura porosa, possui uma elevada área superficial (LARGITTE E PASQUIER, 2016). Dois métodos podem ser empregados para a produção do

carvão ativado. No método da ativação física é realizada a pirólise, que é uma etapa de preparação do material a temperaturas superiores a 400 °C em atmosfera inerte, a fim de eliminar componentes e gases voláteis. Já no método de ativação química, a pirólise é realizada após a impregnação do material com o agente ativante, tais como H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, KOH, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. São esses agentes de desidratação que influenciam na decomposição pirolítica e inibem a formação de alcatrão, aumentando o rendimento do carbono (COSTA et al., 2015). Devido apresentar menor temperatura de ativação, maior rendimento e obtenção de um material com maior área superficial específica, o método da ativação química é preferível para tratamento de efluentes líquidos (COSTA et al., 2015).

Grande parte dos estudos com adsorventes buscam o uso de materiais alternativos, isto é, descarte de outros processos ou resíduos agroindustriais, que possam ser aplicados na produção de carvão ativado em substituição ao carvão mineral, que tem um valor de mercado elevado. Materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser convertidos em carvão ativado e, por conseguinte, serem utilizados como material adsorvente (COSTA et al., 2015).

O coco babaçu (*Attalea speciosa* Mart. ex Spreng) de origem brasileira, é encontrado na região de transição entre o cerrado e a mata amazônica e é de grande representação econômica e social nestas regiões. A palmeira do coco babaçu produz os frutos dispostos em cachos. Os frutos possuem quatro partes principais, o epicarpo, o mesocarpo, o endocarpo e a amêndoa, no qual o endocarpo representa a maior parte do fruto (COSTA MACHADO et al., 2006). O fruto em si possui um grande potencial industrial, visto que todas as partes podem ser aproveitadas. No caso do endocarpo, que possui uma estrutura lenhosa, estudos indicam a sua aplicação para a produção de carvão ativado (ROCHA et al, 2006; FERNANDES, 2008). Em vista disto, o presente trabalho teve como objetivo a produção e caracterização do carvão ativado a partir do endocarpo do coco babaçu a fim de utilizá-lo como meio adsorvente para tratamento de efluente têxtil, comparando-o com a amostra *in natura* e a amostra impregnada com ácido fosfórico.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

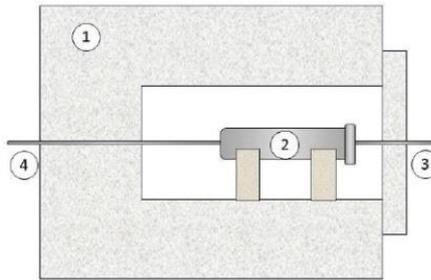
Para realização deste trabalho, utilizou-se o resíduo do coco babaçu fornecido pelas quebradeiras de coco da região de Buriti do Tocantins – TO. A amostra foi previamente preparada para a redução da granulometria seguindo três etapas, redução manual com auxílio de um martelo, processamento mecânico em prensa de marca NOWAK e moagem em moinho de facas, marca MARCONI MA-580, para obtenção da granulometria menos 9 MESH.

Na caracterização de todos os materiais estudados neste trabalho (amostra *in natura*, amostra impregnada com ácido fosfórico e carvão ativado), o diâmetro de *Sauter* foi obtido por

meio de ensaios de peneiramento, utilizando peneiras da série Tyler (16, 32, 60, 115, 270) e um agitador de peneiras da marca Bertel Indústria Metalúrgica Ltda. A massa específica real por meio da picnometria gasosa utilizando uma balança analítica da marca Shimadzu modelo AUY220 e um picnômetro gasoso, marca Quantachrome Instruments, ULTRAPYC 1200e, com gás hélio 6.0 de pureza. A massa específica *bulk* foi determinada por ensaio de proveta e a porosidade do leito de partículas foi obtida através da relação entre a massa específica real e a massa específica *bulk*. Além disso, realizou-se a análise imediata dos materiais (umidade em base úmida, teor de cinzas e teor de voláteis). Para a umidade de todos os materiais seguiu-se o método gravimétrico proposto pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 1997). O teor de cinzas da amostra *in natura* foi obtido conforme a norma ASTM – E1755 para biomassas. Já o teor de cinzas das amostras submetidas ao tratamento ácido e para o carvão ativado, a determinação foi realizada conforme a ASTM D1762-84. Na análise do teor de voláteis de todas amostras seguiu-se a norma ASTM – E872. Complementando a caracterização dos materiais, realizou-se ainda a análise termogravimétrica em uma termobalança (Shimadzu, TGA – 50) acoplada a um analisador térmico (Shimadzu, TA60WS). Nessa análise as condições de operação foram sob atmosfera de nitrogênio gasoso a 50 mL/min, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 600 °C.

O carvão ativado foi produzido através da ativação química com uma solução de 60% em volume de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> seguida da pirólise em atmosfera inerte de Nitrogênio. A impregnação do material foi realizada usando uma razão de massa entre o ácido de o endocarpo *in natura* de 1:1. O material impregnado ficou em contato com o ácido em temperatura ambiente por 24 h, e após foi seco em estufa a 105 °C por 24 h. Na etapa da pirólise, o material foi colocado em um reator tubular de aço inoxidável, esquema da Figura 1, para carbonização sob atmosfera inerte de nitrogênio a uma temperatura de 500 °C e com taxa de aquecimento de aproximadamente 2,5 °C/min, semelhante ao adotado por Lunardi (2016) e Silva (2017). Tanto o carvão ativado produzido como a parte do material impregnado que foi também utilizado nos ensaios de adsorção, foram neutralizados até atingir pH 7.

Figura 1 – Esquema experimental de carbonização. (1) forno mufla; (2) reator tubular em aço inox; (3) entrada de N<sub>2</sub>, e (4) saída dos gases de pirólise.



Fonte: Andrade et al, 2018

Para o estudo da cinética de adsorção, preparou-se uma solução de azul de metileno com uma concentração de aproximadamente 150 mg L<sup>-1</sup>. No experimento, a cinética foi elaborada com uma amostra do adsorvente de 0,5 g em 25 mL da solução de azul de metileno sob agitação constante com o auxílio de uma mesa agitadora. Os tempos de adsorção foram de 5, 10, 20, 30, 50, 100, 120, e 140 minutos para amostra *in natura* e de 2, 5, 10, 20, 30, 60, 90, e 120 minutos para a amostra tratada e para o carvão ativado. No término dos tempos as amostras foram centrifugadas a 3400 rpm e, por fim, analisou-se as amostras no espectrofotômetro UV-vis com um comprimento de onda de 660 nm para obtenção das absorbâncias e determinação da concentração remanescente de azul de metileno na solução. A curva de calibração da concentração do azul de metileno foi embasada em Cavalcanti (2018). Todos os dados experimentais da cinética de adsorção foram ajustados aos modelos matemáticos de cinética pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, conforme as Equações 1 a 3 para a análise e discussão dos resultados.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (3)$$

Nas Equações 1 a 3,  $q_t$  e  $q_e$  são as quantidades de adsorvato adsorvido no equilíbrio e no tempo respectivamente em mg g<sup>-1</sup>,  $k_1$ ,  $k_2$  são as constantes de velocidade nos dois primeiros modelos em min<sup>-1</sup> e g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> respectivamente e  $k_{dif}$  é a constante de difusão intrapartícula em g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>,

Para o ensaio das isotermas de adsorção também foi utilizado 0,5 g de adsorvente em 25 mL da solução de azul de metileno com as concentrações de 25, 35, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg/L. As amostras foram submetidas a agitação em mesa agitadora por 2 horas e centrifugadas a 3400 rpm. As leituras das absorbâncias e respectivas determinações das concentrações remanescentes foram obtidas usando a mesma metodologia já empregada no estudo das cinéticas de adsorção. Na análise dos dados utilizou-se os modelos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson, mostrados nas Equações 4 a 6.

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

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (6)$$

Nas Equações 4 a 6,  $K_L$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_F$  ( $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ),  $K_R$  ( $\text{L g}^{-1}$ ),  $a_R$  ( $(\text{L mg}^{-1})^\beta$ ) e  $n_F$  são constantes respectivas a cada modelos,  $\beta$  é o coeficiente de heterogeneidade e varia de 0 a 1,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração do adsorvato  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no  $t$  (min) em  $\text{mg g}^{-1}$  respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os dados obtidos na caracterização física do endocarpo do coco babaçu *in natura*, impregnado e do carvão ativado.

Tabela 1 - Resultados da caracterização física e fisiológica do endocarpo do coco babaçu *in natura*, da amostra impregnada e do carvão ativado.

Propriedade	<i>In natura</i>	Amostra Impregnada	Carvão Ativado
$d_s$ (mm)	0,32	0,31	0,19
$U_{BU}$ (%)	$8,84 \pm 0,10$	$1,38 \pm 0,96$	$0,34 \pm 0,02$
Cinzas (%)	$1,56 \pm 0,17$	$4,42 \pm 1,09$	$30,93 \pm 1,79$
Voláteis (%)	$84,50 \pm 0,67$	$52,61 \pm 0,34$	$17,83 \pm 0,73$
$\rho_{real}$ ( $\text{kg/m}^3$ )	$1444,77 \pm 0,00$	$1421,88 \pm 0,00$	$1435,46 \pm 0,00$
$\rho_{bulk}$ ( $\text{kg/m}^3$ )	$684,9720 \pm 0,0041$	$655,0000 \pm 0,0053$	$656,40 \pm 0,00$
$\varepsilon$	0,53	0,54	0,54

Fonte: Autor, 2018

Observa-se na Tabela 1 que após o processamento do endocarpo do coco babaçu, na amostra *in natura*, obteve-se um material homogêneo com um diâmetro médio de *Sauter* de

0,32 mm. Na etapa de impregnação, o tratamento ácido proporcionou uma mudança na estrutura da amostra formando um aglomerado de partículas, sendo necessário realizar um novo processo de maceração da mesma, que apresentou um diâmetro de 0,31 mm após esse processo. Na produção do carvão ativado, o rendimento obtido foi de 34,91%. Este resultado aproxima-se ao valor encontrado por Cambuim (2009) que utilizou como material precursor o endocarpo do coco da baía. Após a caracterização física, o carvão ativado produzido apresentou um diâmetro médio de *Sauter* de 0,19 mm. Ainda na Tabela 1, nota-se que o valor de umidade em base úmida é menor no carvão ativado e na amostra impregnada, isto ocorre devido ao processo de secagem a qual os dois foram submetidos. Com relação ao percentual de cinzas, a amostra *in natura* apresentou um baixo percentual, que, de acordo com Ramos et al (2009), o baixo teor de cinzas em materiais carbonáceos é um aspecto positivo para a produção de carvão ativado, pois o material mineral causa um efeito dielétrico sobre o processo de adsorção, dando um caminho preferencial sobre a adsorção da água, assim como o elevado teor de cinzas do carvão ativado pode influenciar negativamente o potencial adsorptivo do mesmo. Este elevado teor de cinzas encontrado no carvão pode ser devido a temperatura utilizada para a degradação pirolítica do mesmo ou, ainda, o método de ativação utilizado. A diminuição do teor de voláteis encontrada tanto na ativação, quanto no carvão ativado, é devido a liberação de compostos ricos em hidrogênio e oxigênio, é um bom indicador de que os poros dos materiais foram liberados, deixando-o mais propício para ser usado como material adsorvente.

A diferença morfológica entre as três amostras analisadas pode ser observada na fotografia da Figura 2.

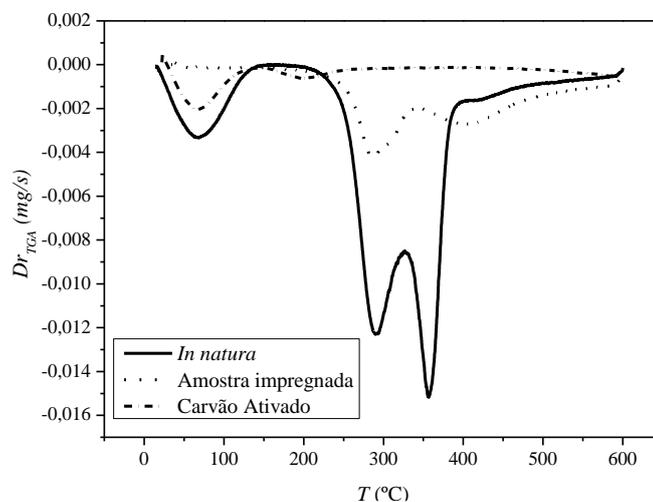
Figura 2 - Diferença fisiológica entre a amostra *in natura* (a), a amostra tratada (b) e o carvão ativado (c).



Nota-se na fotografia da Figura 2 que as amostras se apresentam como um material granular. De acordo com Nunes (2009), carvão com granulometria granular são os melhores adsorventes para remoção de compostos. A mudança de coloração após a impregnação é devido ao início da degradação da celulose proporcionada pela ativação química.

Na Figura 3 é mostrada a análise termogravimétrica representada pela curva da derivada da perda de massa em função da temperatura. Nessa figura são expostos os dados para as três amostras estudadas, endocarpo *in natura*, impregnado e carvão ativado.

Figura 3 - Derivada da perda de massa em função da temperatura.



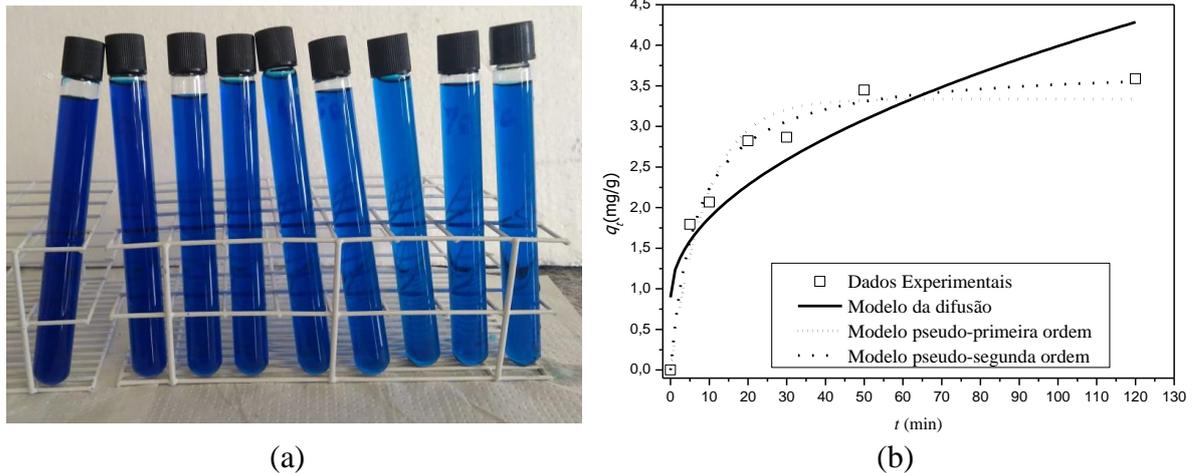
Fonte: Autor, 2018

Na Figura 3 é possível constatar três zonas de perda de massa. A primeira, próximo a 100 °C e presente nas amostras *in natura* e no carvão ativado, é devido a perda de umidade. O segundo e o terceiro pico, observado próximo a 300 e 400 e presente nas amostras *in natura* e impregnada, refere-se à degradação da hemicelulose e da celulose. Esses picos não são observados para o carvão ativado devido ao fato da carbonização já ter degradado a hemicelulose e a celulose (BENINI, 2011; SEYE et al, 2000).

Na Figura 4 e apresentado o estudo da cinética de adsorção, curva da capacidade de adsorção em função do tempo, para o material *in natura*. Observa-se na Figura 4 (a) que material *in natura* não apresentou um bom rendimento para o corante estudado, sendo o  $q_t$  máximo de aproximadamente 4,4 mg/g. Isso comprova a necessidade de tratamentos para desobstrução dos poros a fim de deixa-lo viável para uso como material adsorvente. Para os modelos de ajustes estudados, o que obteve melhor resultado foi o de pseudo-segunda ordem, com um  $R^2$  de 0,9830. No caso do modelo de pseudo-primeira ordem o  $R^2$  foi de 0,9485. O modelo de difusão intrapartícula, que não obteve um bom ajuste, obteve um  $R^2$  de 0,7542. Nota-

se ainda, na Figura 4 (b), que o equilíbrio foi atingido após 50 min. O ajuste satisfatório do modelo de pseudo-segunda ordem demonstra que o processo de adsorção do azul de metileno nas amostras *in natura* é dominado pela convecção de massa.

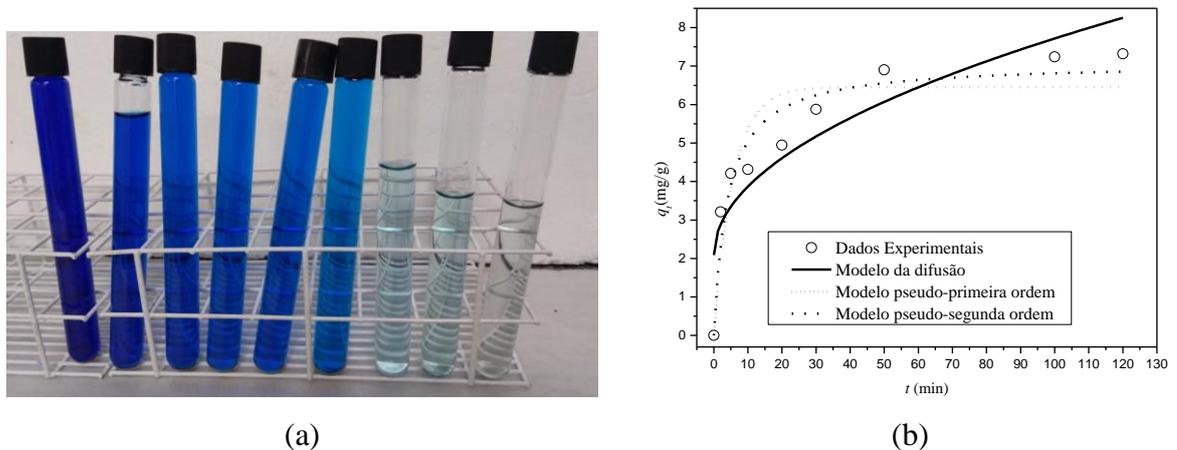
Figura 4: Cinética de adsorção do azul de metileno para as amostras *in natura*: (a) resultado experimental e (b) Modelos de ajustes.



Fonte: Autor, 2018

A Figura 5 mostra curva da capacidade de adsorção em função do tempo para a amostra impregnada.

Figura 5 - Cinética de adsorção do azul de metileno para as amostras impregnada: (a) resultado experimental e (b) Modelos de ajustes.



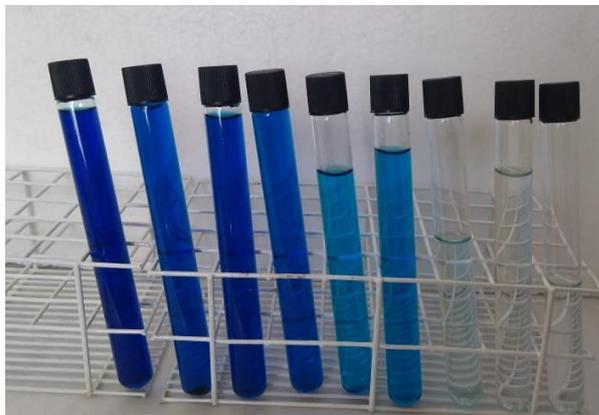
Fonte: Autor, 2018

Na Figura 5 (a) é possível perceber a redução na coloração da solução de azul de metileno com o decorrer do tempo de processo. Ressalta-se ainda nessa figura que na última amostra,

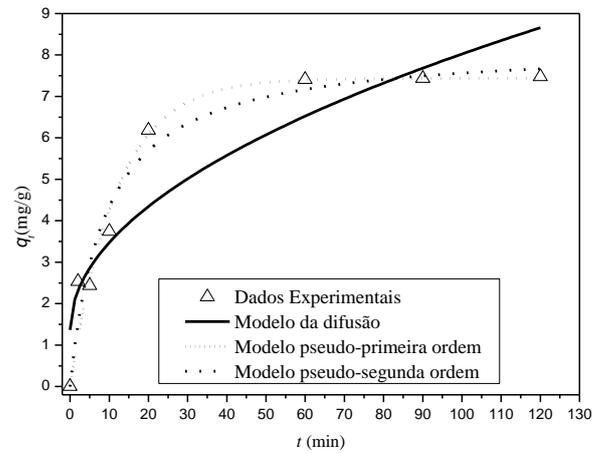
após 2 horas, já era quase imperceptível a presença do corante na solução. Para a Figura 5 (b), o modelo cinético que mais se ajustou para o processo também foi o de pseudo-segunda ordem, com um  $R^2$  de 0,9239, sendo o sendo o  $q_t$  máximo de aproximadamente 7,2 mg/g em um tempo 50 min. Esse resultado demonstra o aumento na capacidade de adsorção do processo para a amostra impregnada em relação a amostra *in natura*. Para os modelos de pseudo-primeira ordem e difusão intrapartícula os  $R^2$  foram de 0,8304 e 0,7966, respectivamente. Assim como na amostra *in natura*, esse resultado demonstra que o processo de adsorção do azul de metileno em endocarpo de coco impregnado é dominado pela convecção de massa.

A Figura 6 mostra os resultados obtidos para a cinética de adsorção do carvão ativado produzido, isto é, capacidade de adsorção em função do tempo. Semelhante as fotografias da Figura 5 (a) para a amostra impregnada, é possível observar na Figura 6 (a) que o carvão ativado conseguiu adsorver quase que 100% do azul de metileno da solução, atingindo o equilíbrio também em 50 min de processo (Figura 6 (b)). Com relação aos modelos ajustados, tanto o modelo de pseudo-primeira ordem quanto o modelo de pseudo-segunda ordem tiveram ajustes satisfatórios aos dados experimentais, com coeficientes de correlação  $R^2$  de 0,9557 e 0,9587, respectivamente. O modelo de difusão intrapartícula obteve valor de  $R^2$  de 0,8421. Assim como nos outros dois casos, amostras *in natura* e impregnada, os dados mostram que o processo de adsorção do carvão ativado produzido a partir do coco babaçu é dominado pela convecção de massa. Além disso, os dados da cinética de adsorção mostraram que modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sendo que esse modelo sugere que o processo de adsorção química ocorre envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente (CLARK, 2010).

Figura 6 - Cinética de adsorção do azul de metileno para o carvão ativado: (a) resultado experimental e (b) Modelos de ajustes.



(a)



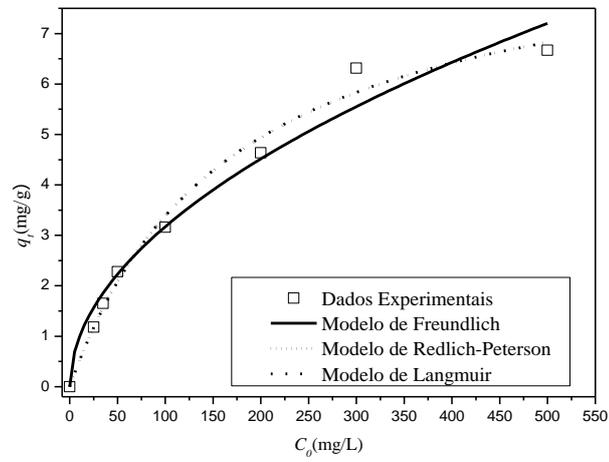
(b)

Fonte: Autor, 2018

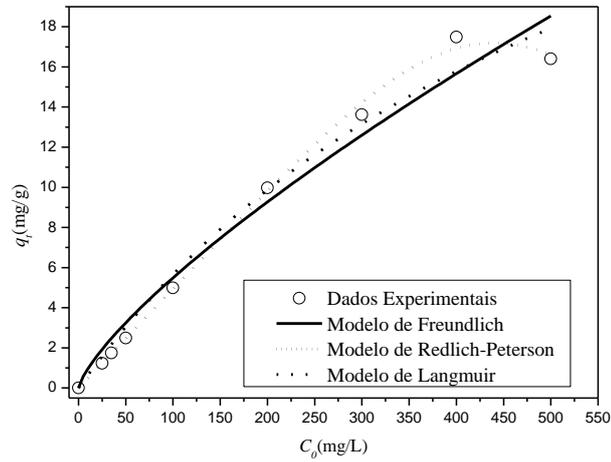
As curvas da Figura 7 mostram os resultados obtidos para o estudo de isoterma de adsorção, isto é, capacidade de adsorção em função da concentração final de azul de metileno. Nessas curvas, a Figura 7 (a) representa o estudo para o endocarpo do coco babaçu *in natura*, seguido das amostras impregnada e carvão ativado, Figuras 7 (b) e (c).

Os resultados visualizados nas Figuras 7 (a) a (c) mostram que o comportamento das isotermas obtidas seguem a classificação do Tipo I, conforme GILES *et al.* (1960). Esse tipo de isoterma, conhecida também como de Langmuir, dá a indicação de que a adsorção acontece em poucas camadas moleculares.

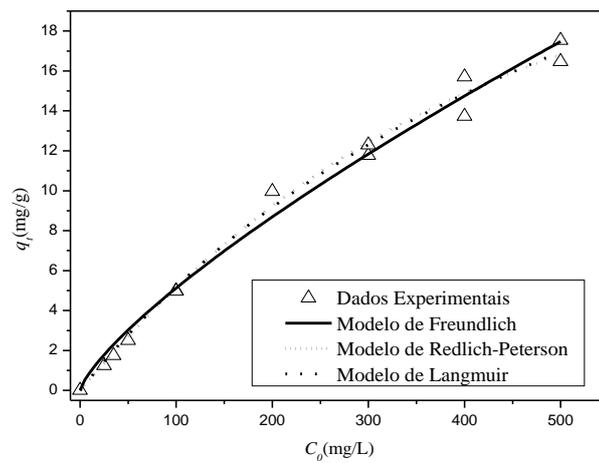
Figura 7 – Capacidade de adsorção em função da concentração final de azul de metileno para a amostra (a) *in natura*, (b) impregnada e (c) para o carvão ativado



(a)



(b)



(c)

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos para os modelos ajustados aos dados experimentais das isotermas de adsorção.

Tabela 2: Dados obtidos através dos modelos de ajustes das isotermas para a amostra *in natura*, impregnada e para o carvão ativado

Modelo	Amostras		
	<i>in natura</i>	Impregnada	Carvão ativado
<b>Langmuir</b>			
$q_m$ (mg/g)	9,146	39,253	39,015
$K_L$ (L/mg)	0,006	0,002	0,001
$R^2$	0,992	0,980	0,992
<b>Freundlich</b>			
$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> )	0,303	0,168	0,153
$n_F$	1,962	1,321	1,312
$R^2$	0,970	0,966	0,985
<b>Redlich-Peterson</b>			
$K_R$ (L/mg)	0,054	0,049	0,055
$\alpha_R$ (L/mg)	0,006	4,674E-14	2,370E-04
$\beta$	0,987	4,823	1,274
$R^2$	0,984	0,997	0,991

Fonte: Autor, 2018

Analisando os dados de ajustes obtidos na Tabela 2, é possível observar que, para todas as amostras estudadas, o modelo com maior  $R^2$  foi o de Langmuir, assumindo valores de 0,992 para a amostra *in natura*, 0,980 para a amostra impregnada e 0,992 para o carvão ativado. Esse resultado não descarta a aplicabilidade dos outros modelos testados (Freundlich e Redlich-Peterson), visto que os mesmos também obtiveram coeficientes de correlação elevados, valores acima de 0,966. O indicativo do uso da isoterma de Langmuir corrobora com os resultados obtidos nas curvas das Figuras 7 (a) a (c), em que o comportamento das curvas foi a do tipo I. Analisando então os resultados para a isoterma de Langmuir, e assumido que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, onde cada sítio é responsável por adsorver apenas uma molécula, ou seja, não ocorre nenhuma adsorção adicional. Caso alguma molécula ocupe sítios vizinhos, elas não interagem entre si e a energia de adsorção é igual em todos os sítios do adsorvente (PERUZZO, 2003; DOTTO et al., 2011). A quantidade máxima adsorvida para as amostras estudadas foram 9,146 mg g<sup>-1</sup> para a *in natura*, 39,253 mg g<sup>-1</sup> para o impregnado e 39,015 mg g<sup>-1</sup> para o carvão ativado. Comparando o valor da quantidade máxima adsorvida do carvão ativado com a literatura, tal como De Costa que encontrou 188 mg g<sup>-1</sup> para o carvão ativado a partir do resíduo de beneficiamento do café, é

constatado que ainda são necessários novos estudos para o processo de produção com o intuito de melhorar o seu rendimento no processo de adsorção.

## CONCLUSÃO

O rendimento do carvão ativado produzido foi de 34,91%. O diâmetro das amostras foi de 0,32 mm para o material *in natura* 0,19 e de 0,31 mm para a amostra impregnada.

A massa específica do material foi de 1444,77 kg m<sup>-3</sup> para amostra *in natura*, 1421,88 kg m<sup>-3</sup> para a amostra impregnada e 1435 kg m<sup>-3</sup> para o carvão ativado. A massa específica aparente e a porosidade do leito foram de 684,97 e 0,53 para amostra *in natura*, 655,00 e 0,54 para amostra impregnada e de 656,40 e 0,54 para o carvão ativado respectivamente.

A umidade em base úmida para cada amostra estudada foi de 8,84% para amostra *in natura*, 1,38% para amostra impregnada e de 0,34% para o carvão ativado.

O teor de cinza para a amostra *in natura* foi de 1,56% enquanto que a amostra impregnada obteve 4,42 % de cinzas e o carvão ativado apresentou um percentual de 30,93, sendo este alto teor de cinzas prejudicial para o estudo de adsorção. Para os voláteis esses valores foram de 84,5% para amostra *in natura*, 52,61% para amostra impregnada e de 17,83% para o carvão ativado.

Nas curvas termogravimétricas foi possível constatar três zonas de perda de massa. A primeira devido a perda de umidade e segunda e a terceira zona é devido à degradação da hemicelulose e da celulose.

Para os ensaios de cinética de adsorção o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo segunda ordem, em todos os casos. Para os ensaios de isotermas de adsorção o modelo que melhor descreveu os experimentos foi o modelo de Langmuir para ambas as amostras, no entanto, é necessário aprofundar os estudos para esse processo, havendo chance de ajuste aos outros modelos que também apresentaram alto valor de  $R^2$

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as quebradeiras de coco do município de Buriti do Tocantins – TO pelo fornecimento da matéria prima e a Universidade Federal do Pampa pela infraestrutura e apoio técnico.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, T. D. et al. ADSORÇÃO DE CORANTE TEXTIL UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DA PALHA DE AZEVÉM. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 10, n. 3, 2018.

ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, Lídia; TEIXEIRA, Luiz Alberto César. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Quim. Nova**, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

BENINI, K. C. C. de C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra de casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. 2011.

CAVALCANTI, G. G. **Produção de carvão ativado a partir do endocarpo de butiá (Butiayatay Mar, Becc.)**. 2018. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, RS. 2018.

CLARK, H. L. M. Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir de torta prensada de grãos defeituosos de café. 2010.

COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

COSTA MACHADO, G.; PAES CHAVES, J. B.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres**, v. 53, n. 308, 2006

DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

DOTTO, G. L. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. 2011.

FERNANDES, F. L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $\text{ZnCl}_2$  e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. **João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba**, 2008.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GONÇALVES, M. et al. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia, Lavras**, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, 2007

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. dos. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 491-500, 2015.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016.

LUNARDI, H. **Adsorção do corante azul de metileno em carvão ativado produzido a partir de endocarpo de butiá Yatay**. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, RS. 2016.

NUNES, D. L.. Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções. 2009.

PERUZZO, L. C. et al. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. 2003.

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

ROCHA, W. D. da et al. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 4, p. 409-414, 2006.

SANTOS, G.H.F. et al. Aplicação da fibra de bambu in natura e carvão ativado ósseo como adsorvente na remoção de corante azul de metileno. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 7222-7228, 2015.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: **Proceedings of the 3. Encontro de Energia no Meio Rural**. 2000.

SILVA, W. L. L.; DE OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v. 8, n. 9, 2012.

SILVA, E. O. **Estudo do processo de adsorção do corante azul de metileno por resíduo agrícola de azevém (*Lolium multilorum* L.) in natura e modificado para carvão ativado**. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, RS. 2017.

## 5 CONCLUSÃO

Através da realização deste trabalho foi possível mostrar que o endocarpo do coco babaçu, quando submetido a tratamento, tem grande potencial adsorptivo e deve ser melhor explorado. Na produção do carvão ativado, o rendimento obtido foi de 34%, superior ao encontrado na literatura para materiais semelhantes. Os estudos cinéticos mostraram que o processo de adsorção é predominado pela transferência de massa por convecção. Quanto aos estudos de equilíbrio, o modelo de Langmuir foi o que melhor se adequou em todas as amostras, mostrando que a molécula de corante adsorve de forma homogênea na superfície do adsorvente, ocupando apenas um sítio do mesmo

## **6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudar novos métodos de ativação e explorar mais o coco babaçu

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACIOLY, C. M. S. N. et al. ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO ENDOCARPO DO AÇAÍ: ESTUDO TERMODINÂMICO E DE EQUÍLÍBRIO. In: 12º Encontro Brasileiro de Adsorção. Gramado-RS, 2018.

ANDRADE, K. A. A. C. et al. Clarificação do caldo de cana por meio de carbonos ativados feitos a partir do bagaço da cana-de-açúcar. In: 12º Encontro Brasileiro de Adsorção. Gramado-RS, 2018.

AOAC, Association of Oficial Analytical Chemists. **Official methods of analysis**. 16th ed. Washington D.C.: AOAC, v.2, 1997.

ARAÚJO, E. C. E. Estado da arte e potencial do babaçu para a agroenergia. In: **Embrapa Meio-Norte-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 5.; CLÍNICA TECNOLÓGICA EM BIODIESEL, 2., 2008, Lavras. Biodiesel: tecnologia limpa. Anais Lavras: UFLA, 2008.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group, p. 497, 2005

Bonilla-Petriciolet. A. et al. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. Instituto Tecnológico de Aguascalientes. México, 2017

BORBA, C. E. et al. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. **Engevista**, v. 14, n. 2, 2011.

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

CERRATINGA - Espécies do cerrado - Babaçu. Disponível em: <<http://www.cerratinga.org.br/babacu/>>. Acesso em: 18/04/2018

CAMBUIM, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações**. 2009. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) – Departamento de Química, UFPB, João Pessoa.

Carrazza, L.R.; Ávila, J.C.C.; Silva, M.L. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto e da Folha do Babaçu (Attaleaspp)**. 2a edição Brasília. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2012. 68p.

COSTA MACHADO, G.; PAES CHAVES, J. B.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres**, v. 53, n. 308, 2006.

COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Department of Chrono-Environment, University of Franche-Comte, 2007.

CLAUDINO, A. et al. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes, 2003.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. de. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DOTTO, G. L. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica, 2011.

DOTTO, G. L.; SHARMA, S. K.; PINTO, L. A. A. Biosorption of organic dyes: research opportunities and challenges. **Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater: Research Trends and Applications**, p. 295-329, 2015.

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. Compañía Editorial Continental,, 1998.

GONÇALVES, G. da C. et al. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 28, n. 1, 2006.

GONÇALVES, M. et al. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia, Lavras**, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, 2007.

GUARATINI, C. C.; ZANONI, M. V. B. Textiledyes. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

IUPAC Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. dos. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 491-500, 2015.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016.

LEAL, P. V. B.; DOS ANJOS, J. P.; MAGRIOTIS, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 2, n. 3, 2011.

LIMA, J. P. et al. Estudo cinético de adsorção do azul de metileno utilizando carvão oriundo da casca de timbaúva (*Enterolobium contortisiliquum*). In: 12º Encontro Brasileiro de Adsorção. Gramado-RS, 2018.

LIMA, Renata Silva de et al. Adsorção de azul de metileno em biocarvão do endocarpo do fruto do ouricuri (*Syagrus coronata* (Mart) Becc.) reativado por reação de fento, 2017.

LONGHINOTTI, E. et al. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. **Química nova**, v. 19, n. 3, p. 221-224, 1996.

LUNARDI, H. **Adsorção do corante azul de metileno em carvão ativado produzido a partir de endocarpo de butiá Yatay**. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, RS. 2016.

KUNZ, Airton et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, 2002.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit operations of chemical Engineering. McGraw Hill International Ed., 6<sup>th</sup>Ed., 2001.

MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. **Revista Ceres**, v. 53, n. 308, 2006.

MARQUES, B. S.; DOTTO, G. L. Adsorção do corante azul de metileno utilizando fibra de piaçava. In: 12º Encontro Brasileiro de Adsorção. Gramado-RS, 2018.

PAISANO SOLER, M.; DE ALMEIDA VITALI, A.; FUMHIO MUTO, E. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, 2007.

PEREIRA, E. et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl<sub>3</sub> como agente ativante. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

PERUZZO, L. C. et al. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo, 2003.

PORTO, M. J. F. Estudo preliminar de dispositivo de quebra e caracterização dos parâmetros físicos do coco babaçu, 2004.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 14, n. 2, 2009.

QUEIROGA, V. de P. et al. Composição centesimal de amêndoas de coco babaçu em quatro tempos de armazenamento. **Embrapa Algodão-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2015.

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

ROMBALDO, C. F. S. Síntese de carvão ativado e óleo combustível a partir de borracha de pneu usado. Universidade Estadual de Campinas. Departamento de Engenharia de Processos, 2008.

SARTORI, R. A. et al. Adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais: análise dos tamanhos das partículas. **Química nova**, v. 34, n. 4, p. 584-588, 2011.

SCHNEIDER, L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado, 2008.

SCHIMMEL, D. et al. Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial, 2008.

SILVA, A. T. da. Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis, 2005.

SILVA, C. V. O. et al. ESTUDOS DA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO BIOMASSA A PARTIR DE *Salvinia sp.* In: 12º Encontro Brasileiro de Adsorção. Gramado-RS, 2018.

SILVA, E. O. **Estudo do processo de adsorção do corante azul de metileno por resíduo agrícola de azevém (*Lolium multilorum L.*) in natura e modificado para carvão ativado.** 2016. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, RS. 2017.

SILVA, R. V. T. O. Resíduos de coco, acerola e caju para produção de carvão ativado, 2015.

SILVA GUILARDUCI, V. V. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Quim. Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

SILVA, W. L. L.; DE OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, v. 8, n. 9, 2012.

SOARES, Larissa Azevedo. **Síntese, ativação e caracterização de carvão obtido a partir de bagaço de cana de açúcar e avaliação da capacidade de adsorção.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química – UFRN, 2014.

SOLER, M. P.; VITALI, A. A.; MUTO, E. F. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, 2007.

SUZUK, L. M. Adsorption engineering. KODANSHA LTD, Tokyo, vol 25, 1941.