



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

THIAGO SABINO PESSÔA

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE BIOCÁRVÃO OBTIDO A PARTIR DO  
ENDOCARPO DO AÇAÍ PARA ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

RECIFE

2019

**THIAGO SABINO PESSÔA**

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE BIOCÁRVÃO OBTIDO A PARTIR DO  
ENDOCARPO DO AÇAÍ PARA ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Área de concentração:** Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

**Orientador:** Prof<sup>o</sup>. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho

**Coorientador:** Prof<sup>o</sup>. Dr. Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti

Recife

2019

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

- P475c Pessôa, Thiago Sabino.  
Caracterização e aplicação de biocarvão obtido a partir do endocarpo do açaí para adsorção de corantes têxteis / - 2019.  
73 folhas, il., tabs., abr., sigl. e símb.
- Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.  
Coorientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.  
Inclui Referências.
1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Azul de metileno. 4. Carvão de açaí.  
5. Corantes têxteis. 6. Efluente têxtil. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da (Orientador). II. Cavalcanti, Jorge Vinicius Fernandes Lima (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-108

**THIAGO SABINO PESSÔA**

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE BIOCÁRVÃO OBTIDO A PARTIR DO  
ENDOCARPO DO AÇAÍ PARA ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 25/ 02 /2019

---

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Coorientador)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Examinador interno)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Emerson Freitas Jaguaribe (Examinador externo)

Universidade Federal da Paraíba

---

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (Examinador interno)

Universidade Federal Rural de Pernambuco

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por nunca negar seu amparo e consolo nos momentos de dificuldade, dando esperança para enfrentar a tempestade e alcançar a bonança.

A minha avó, Maria Ivonete Rodrigues de Araújo (in memorian), que partiu há 1 Ano atrás, deixando muitas lembranças e amor. Dedico a senhora essa vitória. Amarei eternamente!

A minha mãe, Maria da Luz Sabino Motta, que com muita persistência, batalha e coragem me deu todo suporte, carinho e amor para que esta etapa pudesse ser concretizada em minha vida. Obrigado mãe, por tudo!

A minha esposa e meu filho, Karoline C. Andrade Lopes Sabino e Matheus Andrade Sabino, que sempre estiveram ao meu lado, em todos os momentos, todos os meus esforços são para vocês. Eu agradeço demais.

A minha família como um todo, tios, tias, primos e primas, que sempre me ajudaram de alguma maneira, permitindo que esse sonho, e tantos outros, fossem alcançados.

Ao meu padastro, Joaquim Alves da Motta por todo o empenho, carinho e ensinamento que me deu durante todo o tempo que estive com saúde.

Aos meus orientadores, Mauricio Motta e Jorge Cavalcante, que me conduziram de forma primorosa para que eu pudesse concluir este trabalho de forma excelente. Agradeço pelos ensinamentos, atenção, conselhos e apoio que foi sempre presente. Por vocês, um carinho enorme.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFPE pela oportunidade de realizar este sonho em cursar o mestrado e por todo o subsídio oferecido.

Por fim, agradeço a todos e todas que fizeram parte desse trabalho direta ou indiretamente. Técnicos administrativos, coordenação, colegas de grupo de pesquisa, enfim. Obrigado a todos.

## RESUMO

O setor têxtil é um dos segmentos industriais mais poluidores das águas superficiais devido aos seus processos consumirem elevadas quantidades de água, que posteriormente são convertidas em efluentes. No Brasil, a produção de açaí apresenta uma grande relevância no cenário econômico, especialmente nas regiões Norte e Nordeste do país, uma vez que a comercialização da polpa gera empregos, movimenta a economia, e provê alimentação e renda para uma parte da população. Como principal resíduo da indústria de processamento do açaí, o caroço correspondente a aproximadamente 85% do fruto. Por não ter uma destinação e aproveitamento adequado, estes resíduos são descartados aleatoriamente pelas ruas, podendo causar danos ambientais. Levando em consideração a necessidade de destinação do subproduto gerado pela agroindústria do açaí e desenvolvimento de novos adsorventes para o tratamento de efluentes poluídos pelos corantes têxteis, o presente trabalho tem por objetivo geral avaliar a eficiência da adsorção em biocarvão do endocarpo do fruto do Açaí na remoção do corante têxtil azul de metileno e de efluentes têxteis. O caroço do açaí foi inicialmente lavado em água corrente e seco em estufa a 105°C por 24 h. Em seguida, o caroço foi carbonizado para remoção de materiais voláteis e aumento do teor de carbono. O material carbonoso assim obtido (carvão do caroço de açaí) foi utilizado como ponto de partida na preparação das amostras de carvão ativado. O agente ativador utilizado para o processo de ativação química foi o hidróxido de sódio (NaOH) P.A. O biocarvão do caroço do açaí foi caracterizado antes e após a sua ativação, os métodos utilizados para a esta caracterização foram: análise de área de superfície por isoterma Brunauer, Emmett e Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), análise termogravimétrica derivada (DTG), espectroscopia na região de infravermelho, Difração de raios X e Ponto de Carga Zero. Foram realizados estudos cinéticos e de equilíbrio com o corante (25°C e pH 5,5). Os resultados foram promissores e indicaram o adsorvente para uso no sistema e pós-tratamento de efluentes têxteis. O carvão precursor apresentou uma capacidade máxima adsortiva  $q = 33,73 \text{ mg.g}^{-1}$ . Após a ativação com NaOH, a capacidade máxima adsortiva foi praticamente triplicada, atingindo  $93,23 \text{ mg.g}^{-1}$ . Este fato deve estar associado ao aumento substancial da área superficial (de  $1,94 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  para  $491,90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), do volume (de  $0,003$  para  $0,315 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) e do diâmetro dos poros (de  $1,983$  para  $2,6 \text{ nm}$ ).

Palavras-chave: Adsorção. Azul de metileno. Caroço de açaí. Corantes têxteis. Efluente têxtil.

## ABSTRACT

The textile sector is one of the most polluting industrial segments of surface water because its processes consume high amounts of water, which are then converted into effluents. In Brazil, the production of açaí has a great relevance in the economic scenario, especially in the North and Northeast of the country, since the commercialization of pulp generates jobs, moves the economy, provides food and, consequently, income for the population. As the main residue of the açaí processing industry, the seed corresponds to approximately 85% of the fruit. Because they do not have an adequate destination and use, these wastes are randomly disposed of in the streets and can cause environmental damage. Taking into account the need for the destination of the by-product generated by the açaí agroindustry and the development of new adsorbents for the treatment of effluents polluted by textile dyes. The present work has the general objective to evaluate the efficiency of the adsorption in the biochar of the endocarp (seed) of the acai fruit for the removal of methylene blue textile dye and textile effluents. The açaí seed was initially washed in tap water and dried in an oven at 105°C for 24 h. Then the seed was carbonized for removal of volatile materials and increased carbon content. The carbonaceous material thus obtained (açaí seed coal) was used as the starting point in the preparation of activated charcoal samples. The activating agent used for the chemical activation process was sodium hydroxide (NaOH) PA. The biochar of the açaí seed was characterized before and after its activation, where the methods used for this characterization were: surface area analysis by (BET), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), thermogravimetric derivative analysis (DTG), infrared spectroscopy, X-ray diffraction and Zero Load Point. Kinetic and equilibrium studies were performed with the dye (25°C e pH 5,5). The results were promising and indicated the adsorbent for use in the system and post-treatment of textile effluents. The coal did not have an adsorption capacity that allowed its application in industrial processes, with  $q = 33.73 \text{ mg.g}^{-1}$ . After activation with NaOH, its capacity was almost tripled, reaching  $93.23 \text{ mg.g}^{-1}$ . This fact should be associated with a substantial increase in surface area (from 1.94 to  $491.90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), volume (from 0.003 to  $0,315 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) and from the pore diameter of (1,983 to 2,6 nm).

Keywords: Adsorption. Methylene blue. Açaí seed. Textile dyes. Textile effluent.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Açaí roxo ( <i>Euterpe oleracea Mart</i> ) .....	18
Figura 2 -	Caroços de açaí ficam amontoados pelas calçadas de Belém-PA .....	19
Figura 3 -	Efluente sendo despejado sem tratamento .....	23
Figura 4 -	Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola .....	26
Figura 5 -	Tipos de isotermas de fisissorção .....	27
Figura 6	Classificação dos loops de histerese .....	28
Figura 7 -	Esquema do gaseificador com seus componentes utilizado para a produção do carvão .....	34
Figura 8 -	Endocarpo do Açaí antes de gaseificar (figura 8A) e biocarvão do endocarpo do açaí após processo no gaseificador (figura 8B) .....	35
Figura 9 -	Isotermas de adsorção e dessorção do carvão de açaí com ativação química .....	43
Figura 10 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de biocarvão sem ativação (a, b) e com ativação (c, d) .....	45
Figura 11 -	Análise Termogravimétrica do biocarvão do endocarpo do açaí sem ativação química. (---) TGA e (----) DTG .....	46
Figura 12 -	Análise Termogravimétrica do biocarvão do endocarpo do açaí após ativação química. (---) TGA e (----) DTG .....	47
Figura 13 -	Espectro FTIR do carvão vegetal (CV) e do carvão ativado (CA) .....	48
Figura 14 -	Difratogramas de Raios-X para as amostras de carvão vegetal (CV) e do carvão ativado (CA) .....	49
Figura 15 -	Determinação do PCZ do biocarvão ativado de açaí .....	50
Figura 16 -	Cinética da adsorção em fase sólida do azul de metileno em diferentes concentrações no biocarvão do endocarpo do açaí ativado .....	52

Figura 17 - Cinética da adsorção em fase sólida do azul de metileno em diferentes concentrações no biocarvão do endocarpo do açaí não ativado .....	53
Figura 18 - Aplicação do modelo pseudo-primeira ordem [25mg/L (A); 50mg/L (C) e 100mg/L (E)] e pseudo-segunda ordem [25mg/L (B); 50mg/L (D) e 100mg/L (F)] para a cinética da adsorção em fase sólida do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do açaí não ativado.....	54
Figura 19 - Aplicação do modelo pseudo-primeira (a) e pseudo-segunda (b) ordem para a cinética da adsorção em fase sólida do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do açaí ativado.....	56
Figura 20 - Isoterma de adsorção em fase sólida do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do açaí ativado, modelo Langmuir-Freundlich .....	57
Figura 21 - Isoterma de adsorção em fase sólida do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do açaí sem ativação, modelo Langmuir- Freundlich .....	58
Figura 22 - Percentual de remoção do AM no processo de reciclagem do carvão ativado e do não ativado .....	60
Figura 23 - Gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$ para a adsorção de AM por biocarvão de açaí ativado por NaOH; adsorção realizada sob 298K, 303K e 313K .....	61
Figura 24 - Parâmetros das águas residuárias têxteis brutas, após coagulação e adsorção pelo biocarvão açaí ativo em NaOH (pH, condutividade, sólidos totais diluídos, NaCl e demanda bioquímica de oxigênio) .....	62
Figura 25 - Parâmetros de cor, turbidez e demanda química de oxigênio, $\text{mg}(\text{O}_2).\text{L}^{-1}$ para as águas residuárias têxteis: bruto, após coagulação e após adsorção por biocarvão açaí ativo NaOH .....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Classificação de poros segundo a IUPAC .....	26
Tabela 2	- Resultado da Análise no microporosímetro para os carvões de açaí com e sem ativação química .....	44
Tabela 3	- Resultados do estudo de massa do biocarvão ativado .....	51
Tabela 4	- Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do açaí sem ativação .....	55
Tabela 5	- Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do açaí ativado .....	55
Tabela 6	- Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do açaí com e sem ativação .....	58
Tabela 7	- Comparação das capacidades máximas de adsorção do corante azul de metileno usando diferentes carvões ativados .....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
h	Hora
CA	Carvão depois da ativação
CV	Carvão antes da ativação
DTG	Termogravimetria derivada
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
rpm	Rotação por minuto
TGA	Análise termogravimétrica

## LISTA DE SÍMBOLOS

atm	Pressão atmosférica
°C	Graus Celsius
$C_0$	concentração inicial do adsorvato
$C_e$	Concentração de equilíbrio do adsorvato
$C_f$	concentração final do adsorvato
g	Gramas
K	Kelvin
$k_1$	Constante da taxa de adsorção de Pseudo-primeira ordem
$k_2$	Constante da taxa de adsorção de Pseudo-segunda ordem
$K_F$	Constante de Freundlich
$K_L$	Constante de Langmuir
$K_{LF}$	Constante de equilíbrio de adsorção Langmuir-Freundlich
kW	Quilowatt
$L_c$	dimensão média estatística de bilhões de cristalitos na amostra
m	massa de adsorvente
mg	miligrama
mm	milímetro
mL	Mililitro
n	Constante que representa a heterogeneidade do adsorvente
nm	Nanômetro
$N_2$	Nitrogênio
P	Pressão
$P_0$	Pressão Inicial
$q_{e1}$	Capacidade de adsorção no equilíbrio de Pseudo-primeira ordem
$q_{e2}$	Capacidade de adsorção no equilíbrio de Pseudo-segunda ordem
$q_{máx}$	Concentração máxima do adsorvato
$q_t$	Quantidade adsorvida
R	Constante dos gases
$R^2$	Coefficiente de determinação
US\$	Dólares
R\$	Reais
t	Tempo

T                    Temperatura

V                    Volume

Letras Gregas:

Å                    Angstrom

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
2.1	O AÇAÍ: CARACTERÍSTICAS E IMPORTÂNCIA COMERCIAL .....	17
2.2	CARVÃO ATIVADO .....	19
2.3	INDÚSTRIA TÊXTIL .....	21
2.4	CORANTES .....	22
2.5	ADSORÇÃO .....	24
<b>2.5.1</b>	<b>Avaliação da porosidade .....</b>	<b>25</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Cinética de adsorção .....</b>	<b>28</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Isotermas de adsorção .....</b>	<b>30</b>
2.6	APLICAÇÕES DA ADSORÇÃO COM BIOCARVÃO ATIVADO .....	32
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>34</b>
3.1	ADSORVENTE .....	34
3.2	ATIVAÇÃO DO BIOCARVÃO .....	35
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO .....	36
<b>3.3.1</b>	<b>Microporosimetria .....</b>	<b>36</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>37</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG) ..</b>	<b>37</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Espectroscopia na região de infravermelho .....</b>	<b>37</b>
<b>3.3.5</b>	<b>Difração por Raio X (DRX) .....</b>	<b>38</b>
<b>3.3.6</b>	<b>Determinação do Ponto de Carga Zero .....</b>	<b>38</b>
3.4	ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO .....	39
3.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	40
3.6	ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....	40
3.7	REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE .....	41
3.8	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO .....	41
3.9	APLICAÇÃO DO BIOCARVÃO ATIVADO PARA O EFLUENTE TEXTIL REAL .....	42
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Microporosimetria - Área Superficial e Volume Poroso (BET) .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>45</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) ...</b>	<b>46</b>

<b>4.1.4</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho .....</b>	<b>48</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Difração por Raio-X .....</b>	<b>48</b>
<b>4.1.6</b>	<b>Ponto de Carga Zero (PCZ) .....</b>	<b>49</b>
<b>4.2</b>	<b>ESTUDOS DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>50</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Estudo de Massa do Adsorvente .....</b>	<b>51</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Cinética de Adsorção .....</b>	<b>51</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Isotermas de adsorção .....</b>	<b>57</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Regeneração do adsorvente .....</b>	<b>59</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Termodinâmica de Adsorção .....</b>	<b>60</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Aplicação do carvão ativado para efluente têxtil real .....</b>	<b>61</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>64</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>66</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Mundialmente, o Brasil é conhecido por sua grande capacidade de produção agroindustrial, muitas vezes refletida na exportação de commodities agrícolas, gerando assim biomassa. Entretanto, ainda que seja estratégica a produção e exportação de tais commodities, a probabilidade e/ou possibilidade de agregar valor à biomassa deve ser considerada como uma oportunidade, e base de dados para conhecimentos técnico-científicos nacionais e de redução de impactos ambientais (VAZ JÚNIOR, 2016).

Segundo a Pesquisa Agrícola Municipal (PAM 2017), a produção agrícola nacional de açaí foi de 1.334.517 toneladas, aumentando em 22,2% em relação ao ano anterior. O destaque da produção nacional é estado do Pará, sendo o município de Igarapé-Miri, responsável pelo maior valor da produção de açaí, ao arrecadar R\$ 1,8 bilhão. Este valor é 110,0% superior ao valor alcançado pelo também paraense Portel. Juntos, os cinco maiores municípios produtores (Igarapé-Miri, Cametá, Abaetetuba, Bujaru e Portel) representam mais de 60% da produção do estado.

Como principal subproduto da indústria de processamento do açaí, destaca-se o caroço do mesmo. Trata-se de uma semente oleaginosa, formada por um pequeno endosperma sólido ligado a um tegumento, que na maturidade é rico em celulose (53,20%), hemicelulose (12,26%) e lignina (22,30%) (RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA *et al.*, 2008) e que mesmo após a remoção da polpa ainda apresenta elevados teores de celulose e hemicelulose.

Estudos vêm sendo feitos para avaliar a utilização desse resíduo no tratamento de doenças, como por exemplo o câncer (REVISTA ABRIL, 2017), na geração de energia (CORDEIRO *et al.* 2017), na agricultura como substrato (ERLACHER *et al.*, 2016) e na produção de móveis (G1 PA, 2016), dentre outras aplicações. Por ser um material rico em carbono, mais de 48% de sua composição (PEREIRA, 2013), também pode ser utilizado na produção de biossorvente (biocarvões), com a finalidade de auxiliar o tratamento de águas contaminadas. Estes despejos são caracterizados por altas concentrações de matéria orgânica associada à elevada toxicidade, causada pela presença de corantes, surfactantes, sólidos suspensos e compostos organoclorados (CISNEROS, *et al.*, 2002).

Entre os corantes de maior aplicabilidade destaca-se a classe dos reativos do tipo azo, que se caracterizam por apresentar, em sua estrutura, um ou mais grupamentos  $-N=N-$  ligados a grupos aromáticos conferindo-lhe maior estabilidade química (KUNZ *et al.*, 2002).

Nesta classe se encontra o azul de metileno, um corante catiônico muito empregado na indústria têxtil no tingimento de tecidos de algodão e lã. Porém, quando não tratado de forma adequada, o lançamento não controlado em corpos hídricos afeta não só a transparência das águas, mas também limita a passagem de radiação solar diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática e originando toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (SILVA & OLIVEIRA, 2012).

A utilização destes resíduos pode ser uma ótima alternativa para amenizar os custos de descarte e até mesmo contribuir na proteção do meio ambiente (BHATNAGAR e SILLANPAA, 2010) promovendo, portanto, uma nova alternativa no tratamento de água, já que podem ser obtidos a partir da grande variedade de matéria-prima.

Tendo em vista o estudo adsorptivo para remoção de corante da Indústria Têxtil utilizando carvão oriundo do endocarpo do Açaí, destacam-se os objetivos geral e específicos.

#### OBJETIVO GERAL

Levando em consideração a necessidade de destinação do subproduto gerado pela agroindústria do açaí e desenvolvimento de novos adsorventes para o tratamento de efluentes poluídos pelos corantes têxteis, o presente trabalho tem por objetivo a produção de carvão ativado obtido do endocarpo do fruto do Açaí e avaliar a eficiência da adsorção na remoção do corante têxtil azul de metileno e em efluente real.

#### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, destacam-se:

- Avaliar as características do biocarvão antes e após sua ativação com NaOH;
- Avaliar a eficiência do biocarvão, antes e após sua ativação, na adsorção do corante azul de metileno;
- Avaliar a influência do pH inicial da solução no processo adsorptivo;
- Determinar os parâmetros cinéticos dos modelos de adsorção;
- Analisar os dados da isoterma de adsorção segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.
- Avaliar a aplicação do adsorvente (carvão ativado) em um efluente têxtil real.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item é apresentado o embasamento teórico literário para desenvolvimento da pesquisa.

### 2.1 O AÇAÍ: CARACTERÍSTICAS E IMPORTÂNCIA COMERCIAL

O Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) pertence à família *Arecaceae*, que engloba, aproximadamente, 200 gêneros e cerca de 2600 espécies, cuja distribuição é predominantemente nas áreas tropicais e subtropicais (JONES, 1995).

De acordo com Panorama da Extração Vegetal e da Silvicultura (PEVS) de 2016, entre os produtos não madeireiros do extrativismo, destacou-se o grupo dos alimentícios. Este obteve a maior participação no valor de produção (71,9%), seguido pelas ceras (13,5%), oleaginosos (7,4%), fibras (7,0%) e demais grupos (0,4%).

Em 2016, o açaí, mesmo evidenciando uma queda de 0,2% na produção em relação ao ano anterior, seguiu sendo o produto com maior valor de produção entre os extrativos não madeireiros. Com a comercialização foi faturado R\$ 539,8 milhões, apresentando um crescimento de 12,4%, em relação à 2015. O aumento dos preços do produto foi responsável pelo incremento no valor de produção, uma vez que a produção se manteve estável no período. A erva-mate segue apresentando o segundo maior valor de produção entre os produtos não madeireiros do extrativismo, com R\$ 398,8 milhões, seguido pelo pó cerífero de carnaúba (R\$ 187,5 milhões) e pela castanha-do-pará (R\$ 110,1 milhões) (JUNQUEIRA *et al.*, 2017; NOGUEIRA *et al.*, 2013; SAGRI, 2012; EMBRAPA, 2018).

Açaí é o fruto do açaizeiro (*Euterpe oleracea*). Também chamado de Juçara, o mesmo é uma das mais importantes fontes de alimentação para os habitantes da região Amazônica, terra de origem do açaí. A fruta também é encontrada em outros países próximos do Brasil, como Venezuela, Colômbia, Equador e Guianas. O açaizeiro é uma árvore que pode chegar a atingir 30 metros de altura. Ele cresce preferencialmente em áreas úmidas, fato que faz com que a mesma se desenvolva nas margens dos rios.

O Açaí é uma pequena fruta arredondada, de coloração escura, variando entre o roxo e o preto, que possui um pequeno caroço e pouca polpa. O fruto é encontrado em cachos e cada tronco do açaizeiro produz até quatro cachos da fruta. Os vários tipos de açaizeiro foram definidos de acordo com a coloração de frutos, formas de inflorescências e cachos, número de

frutos por ráquila e diâmetro dos estipes. A partir dessas características resultaram, entre outras, as denominações de açaí-roxo ou preto (Figura 1), açaí-branco, açaí-açu, açaí-espada e açaí-sangue-de-boi (FLICKR, 2017).

**Figura 1** – Açaí roxo (*Euterpe oleracea* Mart)



Fonte: Flickr (2017)

Como principal subproduto da produção do açaí, o caroço é equivalente a aproximadamente 85% do fruto. Seu descarte geralmente é realizado de forma inadequada. Existe, em toda a Região Metropolitana de Belém, cerca de 10 mil pontos de venda de açaí, que produzem uma média diária de 200 quilos de resíduos (caroços) por ponto de venda. Resultando um volume de resíduo diário em torno de 1,6 a 2 toneladas. Segundo a Lei Federal dos Resíduos Sólidos de 2010, os caroços de açaí são resíduos de atividade comercial e sua coleta e destinação são de responsabilidade de seu gerador – no caso os batedores. Desta forma, não podem ser removidos pelas empresas licitadas para a coleta de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) (NOGUEIRA *et al.*, 2013; TAVARES; HOMMA, 2015; EMBRAPA, 2018).

Dentro desse escopo, entende-se por Resíduos Sólidos: “todo material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, e cuja a destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido e semissólido, bem como os gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam

para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível” (PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos LEI 12.305/2010).

**Figura 2** – Carozos de açaí ficam amontoados pelas calçadas de Belém-PA.



Fonte: Diário Online (2017)

## 2.2 CARVÃO ATIVADO

O carvão pode ser uma fonte de energia ou, a fim de superar problemas e questões ambientais, pode ser utilizado para tratar contaminantes. Neste sentido, pesquisas com carvão estão em desenvolvimento e em andamento em termos de remoção de umidade, desmineralização de águas, remoções de contaminantes, etc. (Rahman *et al.*, 2017). O carvão mineral é uma fonte não renovável, já o vegetal pode ser obtido a partir das árvores e plantas. Todavia, se faz necessário outras fontes de matérias-primas para a produção de adsorventes de carbono, para utilizar as árvores para fins mais nobres e não desgastar o solo.

O carvão ativado é um material extremamente versátil e amplamente utilizado como adsorvente, catalisador e suporte de catalisador nas indústrias (LIOU, 2010). De acordo Nahil e Williams (2012), sua elevada área superficial e importante volume poroso, assim como uma distribuição de tamanho de poros favorável e, superfície química que inclui grupos funcionais, torna-os apropriados como adsorvente para uma variedade de aplicações ambientais. Dentre

estas, destacam-se a purificação e armazenamento de gases, remoção de materiais orgânicos e metais a partir de solução aquosa, entre outras.

Segundo Bhatnagar *et al.* (2013), o carvão ativado foi reconhecido como um dos adsorventes mais antigos e amplamente utilizados para o tratamento de água e de efluentes, visando a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos. A aplicação de carvão ativado no processo de adsorção depende principalmente da química da superfície e da estrutura dos poros. O método de ativação e a natureza do precursor utilizado influenciam os grupos funcionais da superfície e na estrutura de poros do carvão ativado.

Nos últimos anos, a alta área de superfície e a alta proporção de carbono de mesoporos atraiu muita atenção para possíveis aplicações deste material no armazenamento de energia de hidrogênio e na captura de dióxido de carbono. No entanto, os métodos tradicionais para a fabricação de carvão ativado produzem uma estrutura principalmente microporosa (LIOU, 2010).

Um dos principais desafios no mercado de fabricação de carvões ativados é identificar novos precursores que sejam baratos, acessíveis e disponíveis em quantidade abundante, além de terem potencial técnico e econômicos significativos. Uma série de materiais lignocelulósicos como madeira, cascas e caroços de frutas, foram utilizados para a preparação de carvões ativados (DUAN; SRINIVASAKANNAN, 2011). O foco principal foi explorar os tipos de carvões ativados eficazes e também desenvolver ou modificar as técnicas de ativação de forma ótima, usando precursores apropriados para poluentes específicos.

A utilização de resíduos agrícolas apresenta-se como uma alternativa para reduzir o custo da produção de carvão ativado (HUANG *et al.*, 2018; KHASRI *et al.*, 2018; GARCIA *et al.*, 2018). Cascas de coco, bagaço de cana-de-açúcar, lascas de madeiras, são alguns resíduos que podem ser convertidos com sucesso em carvões ativados. Estes materiais celulósicos possuem alto teor de carbono em sua composição, o que determina um bom rendimento e alta porosidade (MARRAKCHI *et al.*, 2017).

As principais características do carvão ativado dependem da origem do precursor (vegetal, animal ou mineral) e do tipo de ativação (física e química). A eficiência da adsorção é atribuída a fatores, tais como: superfície específica, porosidade, reatividade dos diferentes componentes do material, características do adsorvato (tamanho, massa molar e grupos funcionais das moléculas) dentre outros (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

## 2.3 INDÚSTRIA TEXTIL

O Brasil está entre os dez principais mercados mundiais da Indústria Têxtil, sendo o segundo como fornecedor de índigo e o terceiro em produção de malha. No Paraná, o setor têxtil e de confecções é responsável por cerca de cinco mil indústrias no segmento, de acordo com números divulgados em 2013 pela Federação das Indústrias do Estado do Paraná (ABIT, 2013).

No ano de 2015, apesar da China aparecer como líder em produção e exportação de produtos têxteis, o Brasil se destacou como o 5º maior produtor de têxtil do mundo, perdendo apenas para China, Índia, Estados Unidos e Paquistão. Esta posição ocupada pelo país deveu-se principalmente à sua autossuficiência na produção de algodão (FUJITA; JORENTE, 2015).

Mesmo com o país tendo enfrentado um período de recessão econômica entre 2016 e 2017, projeções recentes da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2016) estimam que a produção de vestuário no Brasil deva aumentar 2,5%, para 6,05 bilhões de peças; e a têxtil poderá avançar 4%, a 1,84 milhões de toneladas no ano de 2018 (MELO, 2017).

O Brasil produz desde fibras até as confecções, sendo uma das cadeias têxteis mais completas do ocidente. Em 2015, empregava cerca de 1,5 milhão de empregados diretos e 8 milhões ao incluir os indiretos, reunindo 32 mil empresas, representando 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento da indústria de transformação. A indústria têxtil é de extrema importância para a economia, em 2016 o faturamento do setor têxtil e de confecção brasileiro foi de R\$ 129 bilhões (US\$ 37 bilhões) (ABIT, 2016).

Na Região Nordeste, o principal produtor é o estado de Pernambuco, que ocupa o segundo lugar no país. No Polo Têxtil de Pernambuco, 77% da sua produção vem de cidades do agreste pernambucano, sendo: 38,1% do município de Santa Cruz do Capibaribe (líder em produção no estado); 24,1% de Caruaru e 14,8% de Toritama (PIMENTEL, 2017).

No processo de produção têxtil são utilizadas substâncias químicas (corantes) para o tingimento dos tecidos, os quais se lançados nos corpos hídricos podem causar problemas ambientais. Esses corantes, além de causarem impacto visual, turvam a água, reduzindo a penetração solar, diminuindo assim a fotossíntese e a concentração de oxigênio dissolvido na água, sendo extremamente prejudicial aos seres vivos aquáticos (MARÍN, 2015). Alia-se a estes danos, o fato de alguns corantes serem mutagênicos e/ou carcinogênicos. Tais fatos indicam a necessidade das indústrias têxteis para o tratamento e reutilização de água. Para tanto, métodos convencionais ou alternativos para o tratamento desses efluentes, os quais minimizem esses

impactos no ambiente, devem ser desenvolvidos para garantir o equilíbrio e a sustentabilidade ambiental.

## 2.4 CORANTES

Corantes são compostos químicos que quando em contato com algum material, seja ele líquido ou sólido, colore-o ou modifica a coloração inicial do mesmo. De acordo com a sua obtenção podem ser classificados como sintéticos ou naturais. Os naturais são obtidos a partir de vegetais ou animais e foram mais utilizados até meados do século XIX. Já os sintéticos são misturas de substâncias químicas, formados por anéis aromáticos, e são os mais utilizados hoje em dia. A razão da preferência por este último deve-se às exigências do mercado como resistência à fotodegradação, fixação em tecidos sintéticos, intensidade, entre outros. De acordo com a sua estrutura química e grupos funcionais, podem ser classificados como corantes ácidos, básicos, dispersivos, reativos, azos, entre outros (SAINI, 2018).

Os corantes sintéticos são fáceis e baratos de produzir, além disso não são facilmente decompostos pela luz ou pela temperatura e resistem a ataques microbianos (BAZRAFESHAN *et al.*, 2014). São amplamente utilizados na fabricação de papel, borrachas, fotografia, tintas, plásticos, produtos farmacêuticos, cosméticos, e particularmente na produção têxtil (GARCIA *et al.*, 2018). Estima-se que aproximadamente mais de 10.000 toneladas de corantes são descartadas como efluentes no ambiente (KHASRI *et al.*, 2018).

O azul de metileno é um dos corantes mais comuns usados em aplicações industriais. É um corante azo catiônico, solúvel em água, pouco biodegradável e fortemente tóxico, que limita a transmissão de luz e danifica os sistemas de corpos d'água (HUANG *et al.*, 2018). Portanto, torna-se de fundamental importância sua remoção antes de ser descartado para os ecossistemas (DAHLAN *et al.*, 2018).

O azul de metileno possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado no tingimento de algodão, lã e papel, tinturas temporárias para cabelos, etc. Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno, muitas vezes, serve como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (LIU *et al.*, 2012). Os autores citam ainda que, embora o azul de metileno não seja tóxico quanto aos metais pesados, a exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano.

Dentro do contexto das atividades da indústria têxtil, a principal fonte de poluição são os efluentes oriundos dos processos de tingimento e acabamento. Cerca de 30% dos corantes podem ser perdidos nos processos de tingimento na indústria têxtil, com isso, podendo serem lançados no meio ambiente (TANG; YANG; YI, 2012). Pode-se observar, na Figura 3, um despejo de efluente sem tratamento em um córrego no município de Caruaru-PE.

**Figura 3** – Efluente sendo despejado com tratamento inadequado.



Fonte: AUTOR (2019)

Vários tratamentos foram propostos para reduzir ou remover completamente o azul de metileno dos resíduos industriais, como a floculação-coagulação, oxidação, tratamento anaeróbico, fotocatalise, adsorção, filtração por membranas, entre outros (KHASRI *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2018; MAHAMAD *et al.*, 2015). Dentre esses métodos, a adsorção com carvão

é comumente utilizado para remover corantes de águas residuais devido à sua eficácia e simplicidade (MARRAKCHI *et al.*, 2017).

## 2.5 ADSORÇÃO

O processo de adsorção baseia-se na transferência de massa, na qual estuda a aptidão de alguns componentes em meio fluido se concentrarem na superfície de sólidos adsorventes, possibilitando assim a sua separação. Quando adsorvidos, permanecem na superfície externa ou nos poros. Quanto maior for a área de contato, maior deverá ser a capacidade de adsorção do material. O que se acumula no material é denominado de adsorvato ou adsorbato e o sólido no qual o mesmo foi acumulado é denominado de adsorvente ou adsorbente. A adsorção é um dos processos mais eficientes de pós-tratamento (ou remoção de contaminantes em baixa concentração) de águas e águas residuárias (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014; MOREIRA, 2008).

O processo de adsorção depende de vários fatores, tais como a natureza do adsorvente e do adsorvato, e das condições físico-químicas operacionais. As características do adsorvente incluem a área superficial, o tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, a temperatura, o pH e a natureza do solvente. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do adsorvato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (MCKAY, 1996; COONEY, 1999).

De acordo com McKay (1996) e Crini (2005), o mecanismo de adsorção é descrito em três etapas consecutivas:

- Transferência de massa através de uma camada ou “filme“ líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente;
- Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção;
- Ocorrência da adsorção nos sítios. A transferência de massa ocorre nos instantes iniciais e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna do adsorvente.

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção. A adsorção física é não-específica, rápida e reversível. O

adsorvato encontra-se ligado a superfície por forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos) além de outras forças, tais quais forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio. No caso da adsorção química o processo é específico, onde ocorrem ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, envolvendo o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido. O adsorvato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. Em muitos casos a adsorção química é irreversível e é difícil separar o adsorvato do adsorvente (SCHNEIDER, 2008).

A quantidade adsorvida de uma substância pelo adsorvente,  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), e o percentual de remoção dessa substância, podem ser calculadas utilizando a Equação 1 e a Equação 2, respectivamente (EL HADDAD *et al.*, 2014):

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

$$\%_{\text{Remoção}} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

onde:

$q$ : quantidade adsorvida (ou no equilíbrio) ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$C_0$ : concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C$ : concentração final do adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$m$ : massa de adsorvente (g);

$V$ : volume da solução (L).

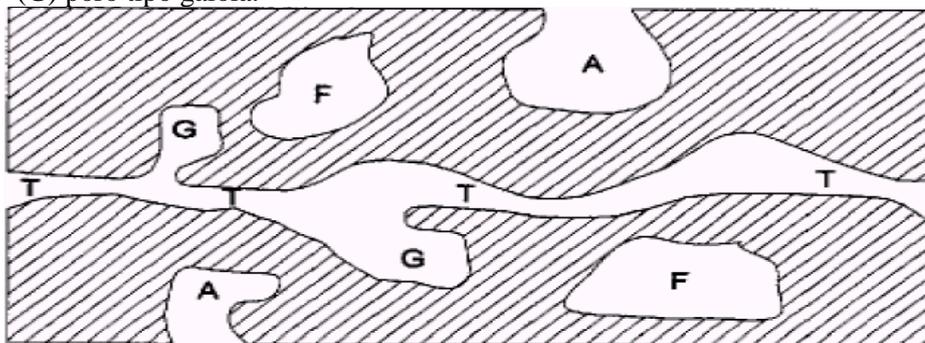
### 2.5.1 Avaliação da porosidade

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão também relacionadas com a estrutura dos poros do material. Baseado na variação da capacidade de adsorção com a concentração de adsorvato ( $P/P_0$ ), a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) estabelece uma classificação porosa assim resumida:

- a) Quanto à forma: Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar aberturas em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a reentrâncias que se comunicam com a superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado, conforme é representado na Figura 4. Se um poro aberto é tal que permite

o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que, esse pode apresentar “braços” que não contribuem para o fenômeno de transporte.

**Figura 4** – Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.



Fonte: IUPAC

- b) Quanto à dimensão: Baseado nas propriedades de adsorção, a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982) propõe a classificação de poros em função do diâmetro, conforme observado na Tabela 1.

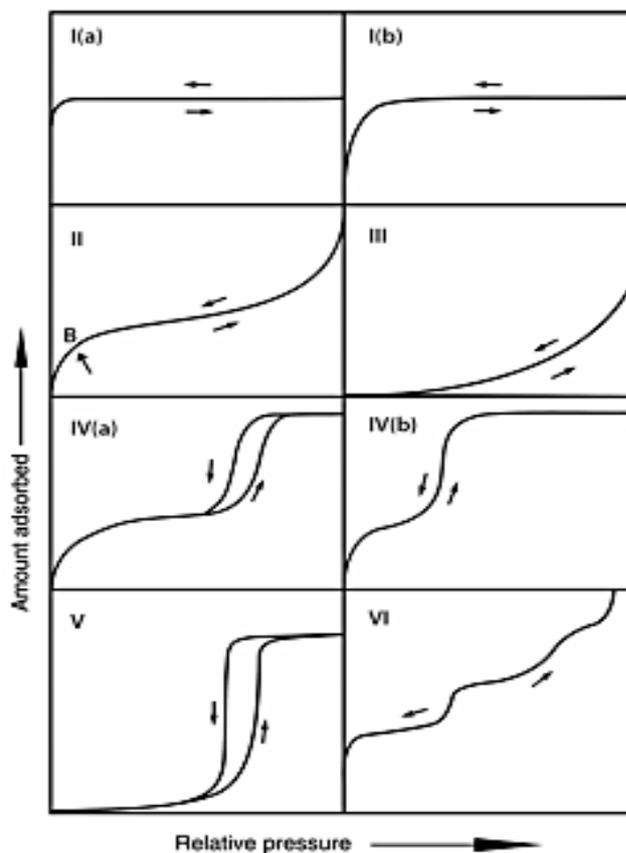
**Tabela 1:** Classificação de poros segundo a IUPAC.

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função Principal
Microporos	$\theta_m < 2\text{nm}$	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Mesoporos	$2\text{nm} < \theta_m < 50\text{nm}$	São importantes para adsorção de moléculas grande tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporos	$\theta_m > 50\text{nm}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Fonte: Adaptado de GREGG, S. J.; SING, K. S. W. 1982

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material.

**Figura 5** – Tipos de isotermas de fisissorção

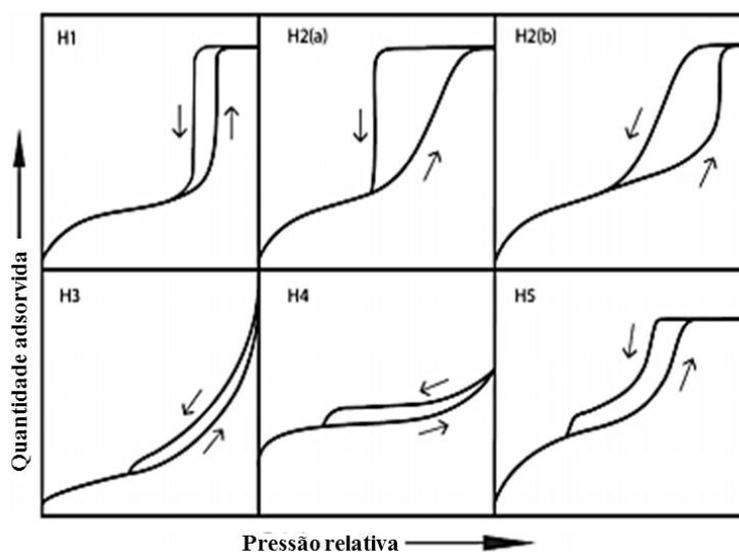


Fonte: THOMMES *et al.* (2015)

As isotermas I são características de materiais microporosos. As isotermas do Tipo I (a) são características de materiais com microporos estreitos, enquanto que as do Tipo I (b) incluem microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos. Já as isotermas do Tipo II estão associadas a materiais não porosos ou macroporosos, assim como as isotermas do tipo III. As isotermas do Tipo V, assim como as do Tipo III, são pouco frequentes e indicam fraca interação entre o adsorvente e o adsorvato, embora sejam típicas de sólidos mesoporosos. As isotermas do Tipo IV (a), características de adsorventes mesoporos de maior largura, juntamente com a do Tipo V, apresentam histerese. Enquanto que as isotermas do IV (b) são observadas em adsorventes mesoporosos de menor largura. Por fim, as isotermas do tipo VI são raras e ocorrem em superfície uniformes não porosas (THOMMES *et al.*, 2015).

Quando as curvas de adsorção e dessorção se desviam uma da outra, ocorre a histerese. Nesse caso, diz-se que a isoterma possui um ciclo de histerese, cuja forma difere de um sistema de adsorção para outro (TREYBAL, 1981). De acordo com a Thommes et al. (2015), os tipos de histerese observados estão associados aos formatos dos poros e a mecanismos subjacentes de adsorção, e são classificados de acordo com a Figura 6.

**Figura 6** – Classificação dos loops de histerese



Fonte: THOMMES et al. (2015)

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais que apresentam estruturas mesoporosas ordenados com poros cilíndricos uniformes, enquanto que as histereses do tipo H2 representam estruturas de poros mais complexas com a predominância de mesoporos tipo fenda. Esta pode ser dividida em H2 (a) e H2 (b). As histereses do tipo H3 e H4 são frequentemente encontradas em adsorventes que não apresentam estruturas mesoporosas bem definidas e representam poros em forma cônica ou de cunha. A H5 está associada a estruturas de poros contendo mesoporos abertos e parcialmente bloqueados (THOMMES et al., 2015).

### 2.5.2 Cinética de adsorção

A evolução cinética de um processo adsorptivo decorre da taxa global adsorptiva, ou taxa líquida de adsorção, que encerra na diferença entre a taxa adsorptiva e dessorptiva, conforme ilustra a Equação 3.

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads}C \left( 1 - \left( \frac{q}{q_{max}} \right) \right) - k_d \left( \frac{q}{q_{max}} \right) \quad (3)$$

A reorganização da Equação 3 sugere um modelo cinético adsorativo de pseudo-primeira ou pseudo-segunda ordem, conforme apresenta a Equação 4.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_{eq} - q) + k_2 (q_{eq} - q)^2 \quad (4)$$

Quando  $k_1$  ( $\text{minuto}^{-1}$ ) é muito maior que  $k_2$  ( $\text{L.mg}^{-1}\text{minuto}^{-1}$ ) o modelo cinético se ajusta ao modelo de pseudo-primeira ordem,  $dq/dt = k_1 (q_{eq} - q)$ . Quando  $k_1$  ( $\text{minuto}^{-1}$ ) é muito menor que  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}\text{minuto}^{-1}$ ), o modelo cinético se ajusta ao modelo de pseudo-segunda ordem,  $dq/dt = k_2 (q_{eq} - q)^2$ .

A cinética de adsorção possui fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes, pois descreve a velocidade com que as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo material adsorvente. Tal parâmetro depende das características físico-químicas do adsorbato, adsorvente, e da solução, como o tamanho das moléculas de adsorbato, distribuição e tamanho dos poros, e da variabilidade do efluente (SCHIMMEL, 2008). Além disso, a cinética de adsorção pode ser representada por modelos, como os apresentados nas Equações 5 e 6, citadas por Schimmel (2008).

$$\text{Pseudo 1ª Ordem} \quad q_t = q_{e1} [1 - e^{(-k_1 t)}] \quad (5)$$

$$\text{Pseudo 2ª Ordem} \quad q_t = \frac{k_2 q_{e2}^2 t}{1 + q_{e2} k_2 t} \quad (6)$$

sendo:

$q_t$ : Quantidade de adsorbato adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg/g}$ );

$q_{e1}$ : Capacidade de adsorção no equilíbrio de Pseudo-primeira ordem ( $\text{mg/g}$ );

$q_{e2}$ : Capacidade de adsorção no equilíbrio de Pseudo-segunda ordem ( $\text{mg/g}$ );

$k_1$ : Constante da taxa de adsorção de Pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$k_2$ : Constante da taxa de adsorção de Pseudo-segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ );

$t$ : Tempo ( $\text{min}$ ).

### 2.5.3 Isotermas de adsorção

Quando uma quantidade de adsorvente entra em contato com algum adsorvato, a adsorção ocorre fazendo as moléculas tenderem a migrar do meio aquoso (ou meio fluido, de uma forma geral) para a superfície do adsorvente, até que a concentração do líquido permaneça constante, sendo nesta etapa o estado de equilíbrio, onde a capacidade de adsorção poderá ser determinada. Essas concentrações de equilíbrio são uma função de temperatura (entre outros parâmetros físico-químicos), assim, essa relação é conhecida como isoterma de adsorção (MARÍN, 2015).

O processo de obtenção da isoterma é a relação da massa do adsorvente em um determinado volume de várias soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas. Quando é atingido o equilíbrio, tem-se a concentração final do soluto (na solução em equilíbrio) e a capacidade de adsorção do adsorvente (por unidade de massa) (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A obtenção dos dados de equilíbrio e a descrição desses modelos matemáticos indicam como será o processo efetivamente, se a purificação requerida pode ser obtida, a estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá ( $q_e$ ) e as informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (SCHIMMEL, 2008).

#### a) Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir considera a adsorção sendo superficial e ocorrendo em sítios definidos e localizados. Cada sítio possui a mesma energia e adsorve apenas uma molécula e após a adsorção as moléculas que se encontram na superfície do sólido não interagem entre si. No momento que o adsorvente é totalmente coberto por uma monocamada de adsorvato chega-se à adsorção máxima (CARVALHO, 2010).

Nesse momento chega-se ao equilíbrio e o processo adsortivo para de ocorrer. Dessa forma, fica evidente que o carvão possui uma capacidade limitada de adsorção. A isoterma de Langmuir é descrita pela Equação 7.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

na qual:

$q_e$  = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida (mg.g<sup>-1</sup>);

$q_{m\acute{a}x}$  = Concentração máxima do adsorvato na fase sólida (mg.g<sup>-1</sup>);

$K_L$  = Constante de equilíbrio de Langmuir ( $L.g^{-1}$ )

$C_e$  = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida ( $mg.L^{-1}$ ).

b) Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é aplicável nos casos em que a superfície do adsorvente é heterogênea, o que permite que mais de uma camada seja formada durante a adsorção. Além disso o processo é considerado reversível. Nesse caso a quantidade de adsorvato na superfície do sólido é diretamente proporcional a concentração do adsorvato (PAIVA, 2011).

$$q_e = k_f C_e^n \quad (8)$$

sendo

$q_e$  = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida ( $mg.g^{-1}$ );

$K_F$  = Constante de equilíbrio de Freundlich ( $mg.g^{-1}/(mg.L^{-1})^{1/n}$ );

$C_e$  = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida ( $mg.L^{-1}$ );

$n$  = Constante que representa a heterogeneidade do adsorvente

c) Modelo de Langmuir-Freundlich

Para se obter a isoterma de Langmuir-Freundlich, o modelo de potência de Freundlich foi adicionado ao modelo de Langmuir. O resultado dessa união é visto na Equação 9 a qual representa este modelo.

$$q_e = \frac{q_{máx} K_{LF} C_e^n}{1 + K_{LF} C_e^n} \quad (9)$$

no qual:

$q_e$  = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida ( $mg.g^{-1}$ );

$q_{máx}$  = Concentração máxima do adsorvato na fase sólida ( $mg.g^{-1}$ );

$C_e$  = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida ( $mg.L^{-1}$ );

$K_{LF}$  = Constante de equilíbrio de adsorção;

$n$  = Fator de heterogeneidade do adsorvente

## 2.6 APLICAÇÕES DA ADSORÇÃO COM BIOCARVÃO ATIVADO

Cruz (2010) produziu carvão a partir do caroço de açaí e após a sua ativação com cloreto de zinco, os ensaios de adsorção mostraram que o carvão possui processo favorável para fenol e os ensaios de retenção de metais pesados.

Já Schodermayr (2018) utilizou carvão produzido a partir do endocarpo do açaí para adsorção do azul de metileno e os resultados obtidos mostraram potencial promissor do uso desse material como adsorvente.

Nessa mesma linha, Yuso *et al.* (2013) estudaram a capacidade de adsorção de carbonos ativados de conchas de amendoa num leito fixo a baixa concentração dos solventes n-hexano e tolueno e recuperação destes. Temperatura de ativação dos reservatórios, taxa de impregnação e tempo de ativação.

Empregando ainda resíduos agrícolas, Fernandes *et al.* (2014) produziram carvão ativado à base de casca de laranja através da ativação do ácido  $H_3PO_4$ . Examinaram a capacidade de absorção de adsorvente para a remoção de dois corantes (azul de metileno e rodamina B) de soluções de corantes individuais e binários em modos de lote e contínuo.

Utilizando carvão ativado obtido do endocarpo de tamarindo, Ramesh *et al.* (2015) investigaram a capacidade de armazenamento de hidrogênio por meio de calor, microondas e por tratamento químico de ativação de KOH. Os vários parâmetros otimizados para obter alta capacidade de armazenamento de hidrogênio são concentração de KOH, ciclo de uso de microondas pulsando, carbonização, condições de adsorção de hidrogênio, etc., área de superfície, volume de microporo e, tamanho de poro.

Produziram biocarvão ativado da casca de mamão papaia no modo batch, Abbaszadeh *et al.* (2016), avaliaram os efeitos do PH (3 e 7), dosagem de adsorvente (10 e 200 mg), concentração inicial de Pb (II) (10 e 200  $mg.L^{-1}$ ), tempo de contato (10 e 180 min) e temperatura (25, 35 e 50°C). O melhor resultado obtido foi PH 5, e dosagem de adsorvente de 100 mg, concentração de íons Pb (II) de 200  $mg.L^{-1}$  e tempo de contato de 2 h, com mais de 93% do Pb (II) adsorvido.

Kumar e Jena (2016) produziram carvões ativados a partir de casca de nozes de Fox por ativação química com  $H_3PO_4$  em atmosfera de  $N_2$  e estudaram suas características e os efeitos da temperatura de ativação e da taxa de impregnação. As isotermas de adsorção  $N_2$  caracterizaram a área superficial, o volume total de poros, o volume de micropore e distribuição de tamanho de poro de carvões ativados. O carbono ativado foi produzido a 700°C com 1,5 taxa

de impregnação e uma hora de tempo de ativação encontrou  $2636 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $1,53 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  de maior área superficial BET e volume total de poros, respectivamente.

A partir de talos de algodão, Nahil e Williams (2012) produziram carvões ativados numa atmosfera de nitrogênio a várias temperaturas na faixa de 500 e 800°C e em diferentes faixas de impregnação de ácido  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Já Aljeboree *et al.* (2014) prepararam carvão ativado de casca de coco com ativação de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e avaliaram sua capacidade de remover corantes têxteis (maxilon blue GRL e amarelo direto DY 12), em solução aquosa.

Zhu *et al.* (2016) preparam quatro carvões ativados a partir de farinha de milho, resíduo de hidrólise ácida, resíduo de hidrólise alcalina e Serragem de abeto da China, com a ativação com ácido fosfórico sob a mesma condição de processo. Já Recobert *et al.* (2017), prepararam monólitos de carbono ativado sem pasta a partir da casca do cacau.

Duan *et al.* (2017) prepararam fibra de carvão ativado com algodão por meio de ativação  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e microondas, e observaram a influência da intensidade do microondas, tempo de ativação e concentração de ácido nas propriedades da fibra de carbono ativado. Este com área de superfície máxima e volume de poro total de  $1370 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $0,98 \text{ cm}^3$  foram preparados com potência de entrada de microondas de 640 W, tempo de ativação de 10 min e concentração de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de 50%.

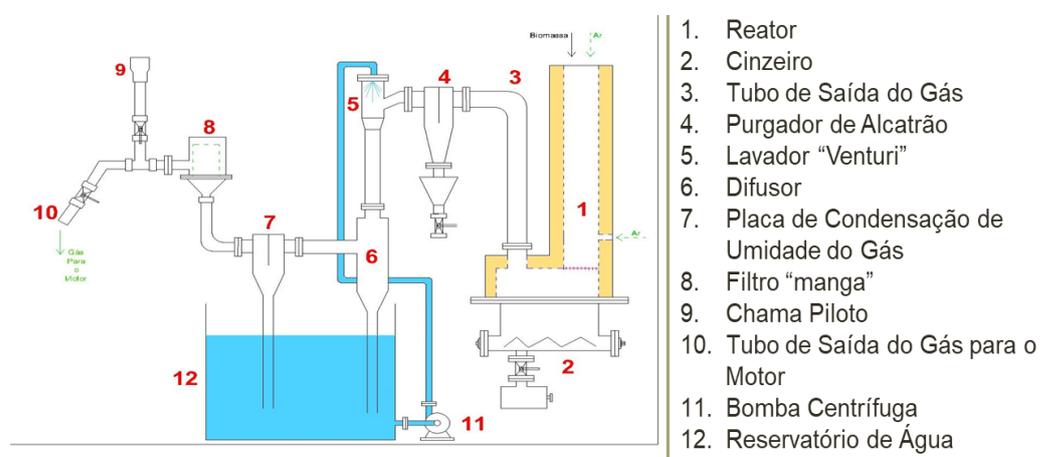
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados inicialmente os materiais utilizados e o processo de fabricação e de ativação do carvão, assim como informações sobre a caracterização dos mesmos. Em seguida serão apresentadas as metodologias utilizadas nos estudos de adsorção.

#### 3.1 ADSORVENTE

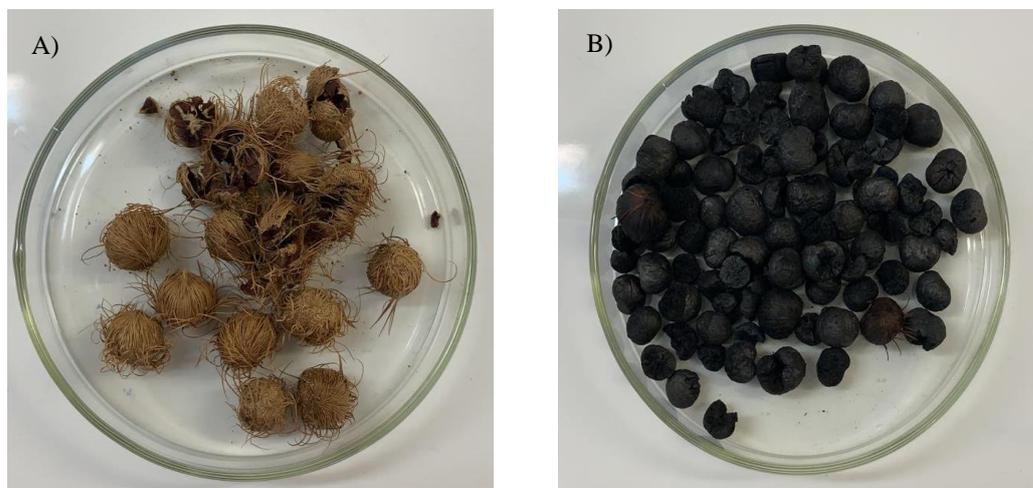
O biocarvão utilizado no experimento foi obtido a partir do caroço do açaí em um gaseificador. O resíduo do açaí foi coletado no município de Belém (PA), cedido pelos vendedores que ficam nas calçadas. O gaseificador encontra-se instalado no Laboratório de Carvão Ativado da UFPB (João Pessoa- PB), coordenado pelo Prof. Emerson Jaguaribe. Os caroços do açaí foram secos e expostos ao sol durante quatro dias para remover a umidade. Em seguida, o material seco foi alimentado no gaseificador (figura 7) de leito fixo com acendedor a gás de “topo aberto” e entrada de ar em fluxo descendente, importado da Índia, do Indian Institute of Science/Combustion Gas Propulsion Laboratory, IISc/CGPL, que possui capacidade térmica de 8kW e capacidade elétrica de 2,25kW (SILVA, 2017). O material desceu por gravidade à medida que foi sendo gaseificado. Além disso, o carvão derivado do processo de gaseificação foi obtido em grãos grandes (figura 7B).

**Figura 7** - Esquema do gaseificador com seus componentes utilizado para a produção do carvão



Fonte: SILVA (2017)

**Figura 8** – Endocarpo do Açaí antes de gaseificar (figura 8A) e biocarvão do endocarpo do açaí após processo no gaseificador (figura 8B).



Fonte: AUTOR (2019)

Para uma padronização da granulometria do carvão após sua obtenção e ativação ele foi macerado com pistilo em almofariz e peneirado (marca Telatest) de 100 Mesh (abertura de 0,149 mm)

### 3.2 ATIVAÇÃO DO BIOCARVÃO

Para a ativação, o biocarvão foi posto em contato com o agente ativador utilizado para o processo de ativação química (hidróxido de sódio (NaOH) P.A.-A.C.S., com 97,0% de pureza). A razão utilizada entre as massas de carvão e NaOH foi retirada da literatura (Lillo-Ródenas *et al.*, 2003), a qual indica uma proporção de 1:3 em massa, aplicada a casca do arroz para adsorção do corante azul de metileno.

Para um maior contato entre os dois compostos, os dois foram macerados juntos. Em seguida o material foi colocado em uma mufla (marca ZENZIMAQ, modelo 2000-C), onde foi gradativamente aquecido, com taxa aquecimento 5°C/min, até 400°C permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após esse tempo passou novamente por um aumento gradativo de temperatura até atingir a temperatura final de 700°C na qual permaneceu por mais uma hora. Após resfriado, o material foi lavado com água destilada e a solução foi mantida sob agitação de 210 rpm em uma mesa agitadora (marca Quimis, modelo Q225M) por 20 minutos e filtrada logo em seguida.

O material retido no papel de filtro foi seco em estufa à uma temperatura de 105°C durante 12 horas, obtendo-se, então, o biocarvão ativado quimicamente. Para garantir uma uniformidade da granulometria do biocarvão após ser seco na estufa ele foi passado novamente em uma peneira (marca Telatest) de 100 Mesh.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO

O biocarvão do caroço do açaí foi caracterizado antes e após a sua ativação, por: Microporosimetria (análise de área de superfície por isoterma Brunauer, Emmett e Teller (BET)), microscopia eletrônica de Varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), análise termogravimétrica derivada (DTG), espectroscopia na região de infravermelho (FT-IR), Difração de raios X (DRX) e Ponto de Carga Zero.

#### 3.3.1 Microporosimetria

O Analisador área superficial específica e de porosidade baseia-se na fisissorção. O equipamento que permite a realização de análises de área de superfície por isoterma Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Lagmuir, de volume de poros e distribuição de meso e microporos de forma automática. Estas análises podem ser feitas empregando-se nitrogênio ou gás carbônico. O método de adsorção de BET é o procedimento mais utilizado para a determinação da área superficial específica total. Nesse método, o gás passa sobre uma amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77K), sob pressões de até 2atm e pressões relativas ( $P/P_0$ ) inferiores a 0,3. O  $N_2$  adsorvido fisicamente em cada pressão produz uma alteração na composição de saída, registrada por um detector de condutividade térmica, ligado a um registrador potenciométrico. Ao aquecer a amostra, pela perda de contato do  $N_2$  líquido com a célula de amostragem, o  $N_2$  é dessorvido. A área dos picos é proporcional à massa de  $N_2$  dessorvida. A partir do volume de  $N_2$  obtido no ensaio e utilizando a equação de BET, determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada. Este equipamento é fundamental para a caracterização textural de diferentes materiais, como por exemplo, sílicas mesoporosas, zeólitas, polímeros de coordenação, catalisadores, dentre outros.

Com os resultados foi possível avaliar a superfície e determinar o volume dos poros. Para esta determinação foi utilizado um microporosímetro Micrometrics (modelo ASAP 2020)

do Laboratório de Carvão Ativado da UFPB. Foi utilizada uma massa de 0,25 g de biocarvão ativado e não-ativado, desgaseificada a vácuo a 250 °C.

### **3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Essa técnica foi utilizada para fazer a análise morfológica do biocarvão. Consiste na incidência de um feixe de elétrons de alta energia na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletido e coletado por um detector que converte este sinal em imagem de ERE - imagem de elétrons retro espalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). (DEDAVID *et al.*, 2007)

As imagens foram obtidas utilizando-se microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS, modelo LEO 1430, da Universidade Federal da Paraíba, usando uma tensão de 25 kV com sinal de elétrons secundários e corrente de 25 mA. A amostra foi colocada sobre a superfície do suporte de alumínio com fita de carbono dupla face e submetidas à metalização com uma fina camada de ouro a fim de evitar o aparecimento de cargas na superfície que produziriam imagens distorcidas.

### **3.3.3 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG)**

A Análise Termogravimétrica (TGA) é usada para caracterizar as propriedades físicas e químicas dos materiais como uma função da temperatura em uma atmosfera controlada com precisão. O método fornece informações valiosas para controle de qualidade, desenvolvimento e pesquisa.

As análises TGA e DTG foram realizadas no Laboratório de Carvão Ativado, na Termobalança (TGA Q 50), utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C por minuto sob atmosfera dinâmica de ar, utilizando uma vazão de nitrogênio gasoso de 25 mL.min<sup>-1</sup>, elevando a da temperatura ambiente até 900°C.

### **3.3.4 Espectroscopia na região de infravermelho**

A espectroscopia no infravermelho tem sido amplamente utilizada para análise de vários compostos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, fornecendo importantes informações sobre os grupos funcionais da amostra, de acordo com sua natureza. Absorção na região do infravermelho é causada por movimentos rotacionais e vibracionais dos grupos moleculares e

ligações químicas de uma molécula. A absorção de radiação infravermelha provoca, portanto, aumento da amplitude das vibrações moleculares (LOPES & FACIO, 2004).

A análise foi realizada no espectrofotômetro FTIR, modelo IRPRESTIGE-21 da SHIMADZU, do Laboratório de Química Orgânica Medicinal do Departamento de Química da UFPB, com pastilhas de KBr sendo utilizadas como suporte para as amostras e faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.5 Difração por Raio X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica padrão para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. É uma técnica não destrutiva, amplamente estabelecida para medir com boa reprodutibilidade os parâmetros estruturais dos materiais carbonosos. O valor de  $L_c$  representa a dimensão média estatística de bilhões de cristalitos na amostra, em nível nanométrico. Materiais carbonosos, como carvões, char e coque, podem ser diferenciados a partir das dimensões de seus cristalitos. Quanto mais ordenada for a estrutura carbonosa maior será a dimensão dos cristalitos ( $L_c$ ) (SAHAJWALLA, 2000).

Os difratogramas de Raios-X foram obtidos em difratômetro BRUKER, modelo D2 PHASER equipado com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , com uma faixa de varredura de  $5^\circ$  a  $85^\circ$  com passo de  $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ .

### 3.3.6 Determinação do Ponto de Carga Zero

A metodologia empregada para a determinação do ponto de carga zero foi baseada no “experimento dos 11 pontos” (DE FREITAS *et al.*, 2015). Para a determinação do ponto de carga zero, serão preparados dois tipos de soluções: a primeira a partir de NaOH em pérolas, com 99% de pureza; e a segunda usando uma solução de HCl P.A. a 37%.

A preparação da primeira solução consiste em dissolver 0,4 g do hidróxido de sódio em um pouco de água e em seguida adicionar a um balão volumétrico de 1L, completando o mesmo com água destilada. Com isso, foi obtida então uma solução de NaOH com pH 12, e a partir dela deve-se preparar as soluções de pH 11, 10, 9 e 8. A preparação da segunda solução consiste em adicionar 8,1 mL de ácido clorídrico P.A. em um balão de volumétrico de 1L, completando o mesmo com água destilada. Obtendo-se assim uma solução de HCl com pH 1, e a partir da sua diluição preparar soluções de pH 2, 3, 4, 5 e 6.

A essas amostras foi adicionado 0,03 g do biocarvão ativado e a mistura foi mantida sob agitação de 10 rpm, em mesa agitadora (marca Quimis, modelo Q225M), por 24 horas, a temperatura ambiente (~25 °C). Em seguida as amostras foram filtradas e o pH novamente determinado. A partir do gráfico pH final versus pH variação do pH final. Foi feita uma média aritmética dos valores de pH praticamente constantes e então determinado o ponto de carga zero, o pH final de cada uma das amostras foi medido com o auxílio de um pHmêtro de bancada (PHTEK, modelo PHS-3B) calibrado com soluções padrão de pH 4, pH 7 e pH 10.

### 3.4 ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO

Uma das primeiras etapas para se realizar os estudos de adsorção é definir a relação massa/volume. Para tanto, inicialmente foram realizados ensaios de adsorção com corante azul de metileno utilizando, para cada uma das amostras, 25 mL da solução do corante a 60 mg.L<sup>-1</sup>. As massas de adsorventes foram 0,03, 0,05; 0,07 e 0,1 g. As amostras foram submetidas à uma agitação constante em uma mesa agitadora (marca Quimis, modelo Q225M), a 300 rpm por 120 minutos à temperatura ambiente. Após o término desse tempo, as amostras foram então filtradas utilizando papel de filtro. Uma amostra sem adição do adsorvente também será filtrada a fim de tirar a possível diferença na concentração da solução causada pelo processo de filtração, sendo feito um branco.

Após o término desse tempo, as amostras foram então filtradas utilizando papel de filtro.

Foi realizado um estudo em branco do papel de filtro. Foram analisadas soluções do azul de metileno, nas concentrações de 5, 15, 25, 50, 75 e 100mg.L<sup>-1</sup> antes e após a filtração, e pela regressão foi obtida uma equação para eliminar, através do cálculo, o efeito de adsorção no papel de filtro. Foi também realizado um ensaio em branco, sem a adição do adsorvente.

Após a adsorção, as concentrações finais e do branco foram determinadas utilizando o espectrofotômetro UV-Vísivel (Thermo Scientific, modelo Genesys 10).

A capacidade de adsorção (q) e a eficiência de remoção percentual (%Remoção) foram utilizadas para este estudo, utilizando-se as Equações 01 e 02, respectivamente, citadas na revisão bibliográfica.

### 3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para investigar a cinética da adsorção, foram preparadas soluções do corante azul de metileno de concentração de 5, 15, 25, 50, 75 e 100 mg.L<sup>-1</sup>. Após a preparação das soluções de azul de metileno, alíquotas de 25 mL das soluções recém-preparadas foram filtradas e colocadas em erlenmeyers de 25 mL, onde também foram acrescentados 0,03g do biocarvão ativado e não ativado do caroço do açaí.

Os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora (marca Quimis, modelo Q225M) sob agitação constante a 300 rpm e a temperatura ambiente (~25°C) por diferentes intervalos de tempo - 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 minutos. Depois de decorrido cada tempo, as amostras foram filtradas. Através da concentração de azul de metileno (C<sub>t</sub>) em diferentes momentos, foi realizado o cálculo da capacidade de adsorção (q<sub>t</sub>), através da Equação 01.

Com a finalidade de obter uma aproximação do comportamento dos adsorventes durante a adsorção, foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem conforme apresentado no item 2.5.1.

### 3.6 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Para o estudo de equilíbrio, foram realizados ensaios cinéticos a diferentes concentrações iniciais e calculadas as capacidades de adsorção (q<sub>e</sub>). Ressalta-se que as amostras foram colocadas sob constante agitação a 300 rpm em uma mesa agitadora em diferentes intervalos de tempo, conforme seção 3.5 (YANG *et al.*, 2011). Em seguida, o adsorvente foi separado da solução por filtração. As concentrações de azul de metileno nas soluções, final e inicial, foram determinadas com uso de um espectrofotômetro UV-visível. Foram utilizadas as concentrações de 5, 15, 25, 50, 75 e 100 mg.L<sup>-1</sup>.

A capacidade de adsorção, após atingido o equilíbrio foi calculada de acordo com a Equação 10, na qual C<sub>0</sub> e C<sub>e</sub> são as concentrações iniciais e de equilíbrio do corante (mg.L<sup>-1</sup>), respectivamente; m é a massa de adsorvente (g) e V o volume da solução (L).

$$q_e = \left( \frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad (10)$$

Os resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio foram inicialmente ajustados para os modelos de isotermas de adsorção citados no item 2.6.3. Foi utilizado o aplicativo OriginPro 8

para a avaliação dos modelos, comparando os resultados obtidos experimentalmente as curvas resultantes dos modelos apresentados das equações de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.

### 3.7 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Após a adsorção, o biocarvão açaí puro e ativado com NaOH foi separado da solução de azul de metileno por centrifugação e lavado duas vezes com 40 mL de água destilada. Em seguida, as amostras foram transferidas para frascos com 40 mL de água destilada em uma incubadora Marconi, modelo Shaker MA-420 (Brasil) a 65°C.

Para forçar a dessorção, temperaturas mais altas são estabelecidas do que aquelas empregadas no processo de adsorção. Além disso, regeneração de biocarvão pura e ativada com NaOH foi realizada sob 300 rpm por 1h e pH 7,0. A massa do corante de recuperação (em mg) foi calculada medindo a concentração do corante restante após as duas lavagens e o processo de dessorção.

### 3.8 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A determinação dos parâmetros termodinâmicos, entalpia ( $\Delta H$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), que indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico, foram determinados e avaliados usando as equações termodinâmicas (Equações 11 e 12).

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (11)$$

$$\ln K_d = -\Delta G/RT = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (12)$$

em que:

$K_d$  = coeficiente de distribuição do adsorbato ( $L \cdot g^{-1}$ );

T = temperatura (K);

R = constante dos gases ( $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/(K} \cdot \text{mol)}$ ).

O gráfico de  $\ln(K_d)$  versus  $1/T$  deve ser linear com inclinação da reta ( $-\Delta H/R$ ), e intercepta o eixo y em ( $\Delta S/R$ ), fornecendo os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ . A variação da energia livre

de Gibbs ( $\Delta G$ ) é o critério fundamental de espontaneidade do processo. Um dado processo ocorre espontaneamente a uma dada temperatura se  $\Delta G < 0$ . Todas essas relações são válidas quando a variação de entalpia permanece constante na faixa de temperatura considerada. (Mafra *et al.*, 2013)

Para realizar a avaliação da influência da temperatura no processo adsorptivo do carvão ativado, foram realizadas adsorções utilizando diferentes temperaturas (25, 45 e 65°C) e diferentes concentrações de azul de metileno (5, 15, 25, 50, 75 e 100mg.L<sup>-1</sup>). A massa do adsorvente utilizada foi de 0,03 gramas para um volume de amostra de 25 mL. A adsorção foi realizada para um tempo de equilíbrio de 40 minutos. A agitação utilizada foi de 300 rpm, o processo foi realizado utilizando uma incubadora (shaker) marca Marconi, modelo MA-420.

### 3.9 APLICAÇÃO DO BIOCARVÃO ATIVADO PARA O EFLUENTE TEXTIL REAL

Os experimentos com efluentes têxteis reais foram realizados antes e após um processo prévio de coagulação e os parâmetros de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), colorimetria, turbidez e sólidos totais em meio aquoso foram avaliados antes e após a adsorção pelo carvão ativado por NaOH.

O efluente foi coletado na cidade de Caruaru, oriundo do processo da Lavanderia Nossa Senhora do Carmo, situada no bairro do Salgado.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos no presente estudo. Inicialmente, para uma compreensão dos fenômenos que estão acontecendo, são discutidos os resultados da caracterização dos materiais (carvão e carvão ativado). Em seguida são mostrados, discutido, interpretados e modelados os resultados dos experimentos de adsorção.

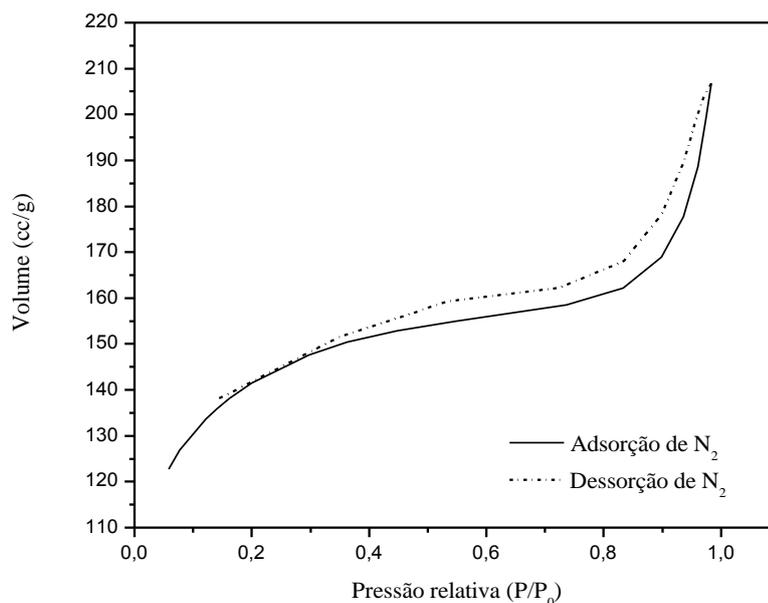
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A seguir são abordados os resultados das análises de caracterização do biocarvão,

#### 4.1.1 Microporosimetria - Área Superficial e Volume Poroso (BET)

Através do método BET determinou-se a área superficial do adsorvente, ativado e não ativado, assim como o volume e diâmetro dos seus poros. Inicialmente é apresentada a isoterma de adsorção do biocarvão de açaí ativado (Figura 9). A Tabela 2 condensa os resultados da caracterização estrutural destes carvões.

**Figura 09** - Isotermas de adsorção e dessorção do carvão de açaí com ativação química.



Fonte: AUTOR (2018).

Observando a isoterma da Figura 9 é possível verificar que o material apresenta curva semelhante às isotermas do tipo IV, e mais especificamente, de acordo com uma nova classificação, como do tipo IV(a). Nesse caso, trata-se de um material essencialmente mesoporoso, como pode ser observado pelo resultado obtido da distribuição de poros (Tabela 1), podendo-se destacar que a presença desses mesoporos são importantes para adsorção de moléculas como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. Observa-se que ocorre histerese do tipo H4 atribuída a materiais com presença de poros do tipo cone e cunha (THOMMES et al., 2015).

A ativação contribuiu para aumentar a área superficial e o volume dos poros (Tabela 2). Esse fato pode ter ocorrido devido a temperatura de ativação utilizada ou até mesmo devido a proporção entre o agente ativador e a massa do carvão. O tratamento químico empregado na ativação também pode ter solubilizado constituintes do carvão, aumentando a sua porosidade e área superficial, como poderá ser observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, no item 4.1.2.

**Tabela 2** - Resultado da Análise no microporosímetro para os carvões de açaí com e sem ativação química

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro dos poros (Å)</b>
Carvão antes da ativação (CV)	1,942	0,003	19,83
Carvão depois da ativação (CA)	491,9	0,315	26,00

Fonte: AUTOR (2018)

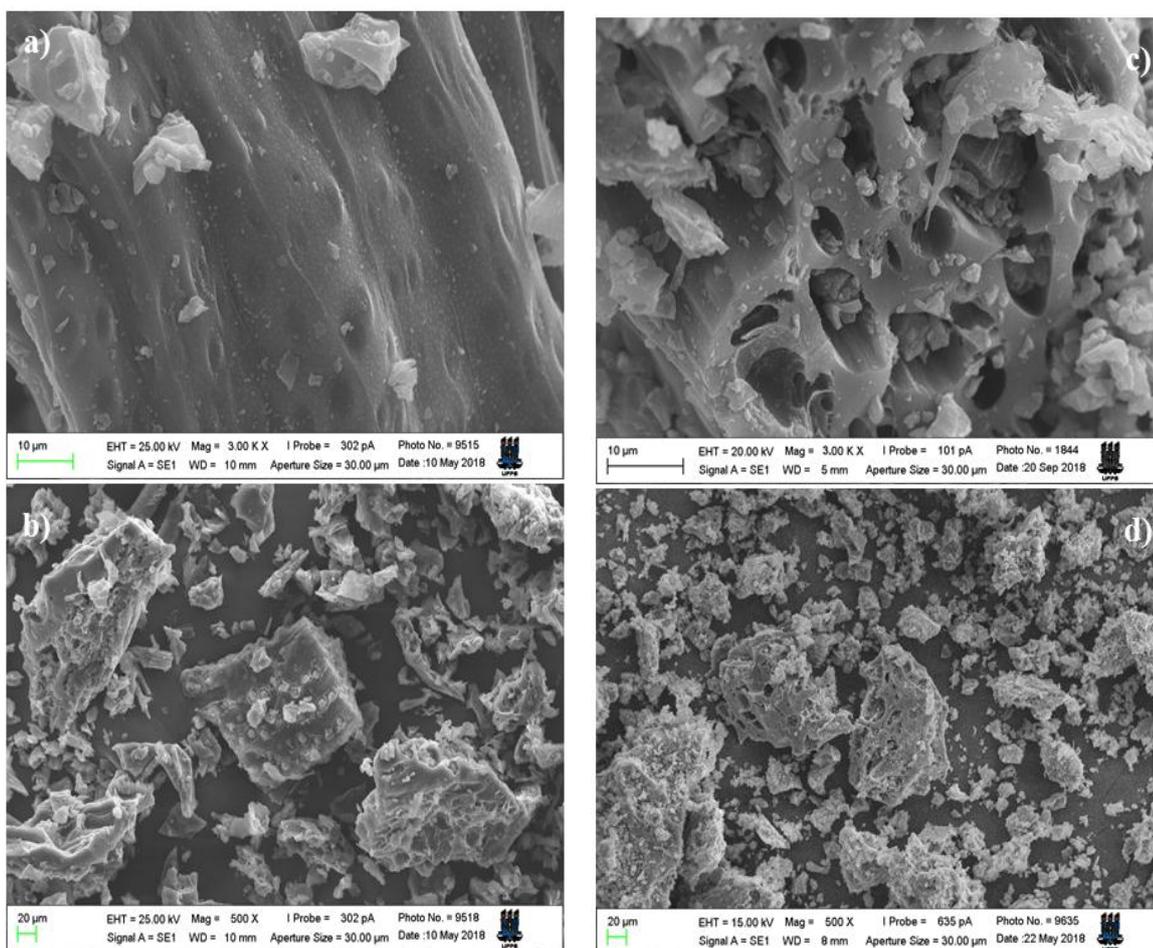
Biron (2016) utilizando o caroço da azeitona conseguiu produzir uma biocarvão com área superficial de 0,3335 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Bazzo (2015) obteve um biocarvão com área superficial de 1,75 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> a partir de caroços de abacate. Apesar de produzidos a partir de caroços de frutas ricos em carbono, ambos possuem uma pequena área superficial quando comparado com o biocarvão ativado do caroço de açaí. Essa diferença de resultados pode ser atribuída ao fato de que cada matéria-prima possuía uma composição diferente, resultando em carvões com características diferentes.

#### 4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através das imagens do MEV na ampliação de 3000x (Figura 11c) das amostras é possível observar uma estrutura meso e macroporosa, com formação de agregados nas superfícies maiores. Após a ativação é possível observar nitidamente a presença de poros. Webb e Orr (1997) citam que os poros com diâmetro  $< 20 \text{ \AA}$  são chamados de microporos e os que possuem diâmetro  $> 500 \text{ \AA}$  são designados macroporos. Entre os dois tem-se os mesoporos.

Já as imagens com menor ampliação (Figuras 10b e 10d) das amostras permitem inferir sobre a grande variabilidade do tamanho das partículas, parâmetro que influenciará na área superficial e, conseqüentemente, na capacidade de adsorção deste material. Verifica-se que houve uma redução dos tamanhos da partícula após a ativação (Figura 10d), possivelmente pela maceração realizada durante mistura com o agente ativador (NaOH).

**Figura 10** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de biocarvão sem ativação (a, b) e com ativação (c, d).



Fonte: AUTOR (2018)

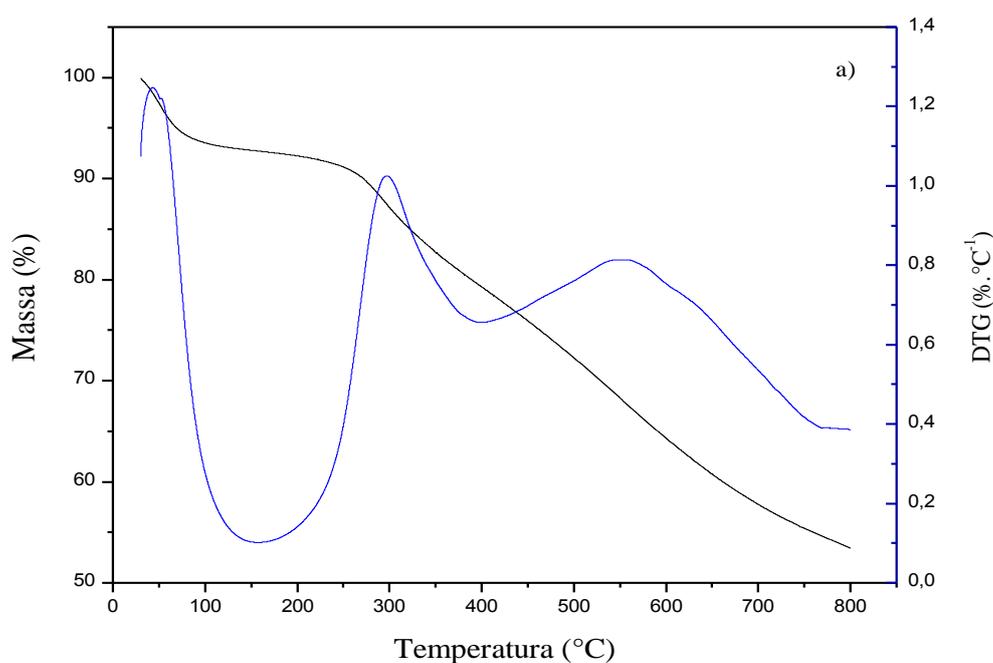
Ao se comparar as imagens observa-se que houve uma modificação na morfologia do biocarvão após a ativação. Sendo geradas algumas cavidades na superfície do adsorvente que podem ser decorrentes da eliminação dos compostos voláteis durante a ativação.

Cruz (2010) produziu carvão a partir do caroço de açaí e após a sua ativação com cloreto de zinco as imagens da MEV mostraram que houve um aumento na porosidade do carvão devido a presença de mesoporos e macroporos. A distância entre os poros era constante e poros de maiores diâmetros foram formados devido a junção dos poros mais próximos.

#### 4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

As curvas de análise térmica, resultantes da análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG), conforme pode ser observado nas Figuras 11 e 12, permitem calcular as perdas de massas do material em análise durante o aquecimento, além de que, as derivadas destas curvas indicam a temperatura em que ocorre a velocidade máxima de perda de massa. Esta avaliação é de grande relevância, uma vez que se pode prever a estabilidade da referida biomassa conforme elevação da temperatura.

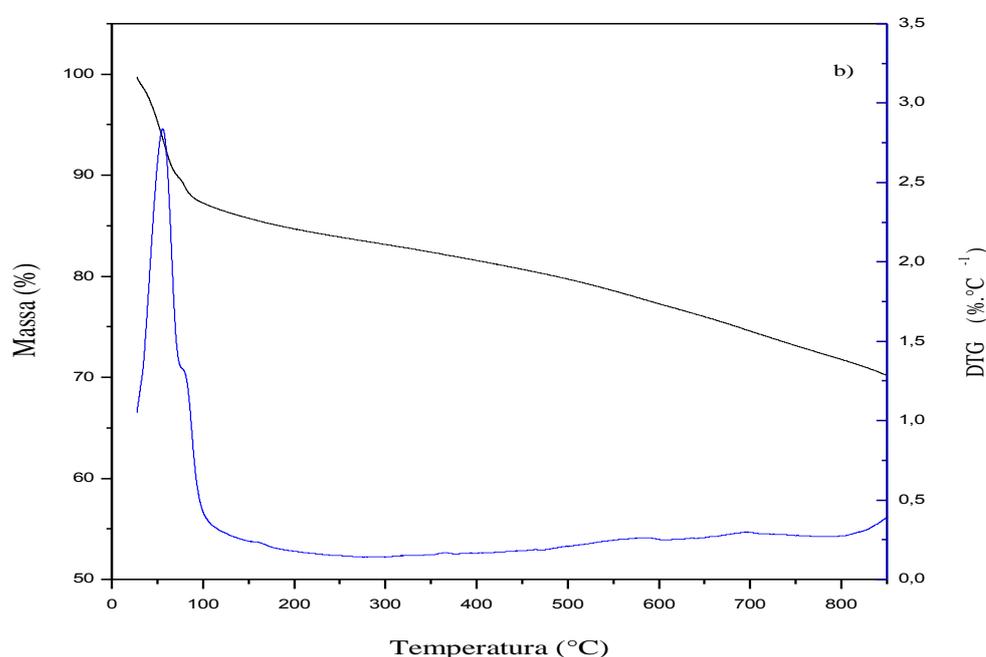
**Figura 11** – Análise Termogravimétrica do biocarvão do endocarpo do açaí sem ativação química. (---) TGA e (----) DTG.



Fonte: AUTOR (2018)

A perda de massa no biocarvão não ativado (Figura 11) a partir de 50°C até aproximadamente 100°C foi devido à perda de água do material. Entre 100°C até aproximadamente 250°C a perda de massa fica linear. O material apresentou uma relativa estabilidade térmica. A partir de 250°C a segunda perda de massa é registrada, correspondendo à degradação e volatilização dos componentes dos materiais carbonáceos (Oliveira *et al.*, 2017; Yan *et al.*, 2015).

**Figura 12** – Análise Termogravimétrica do biocarvão do endocarpo do açaí após ativação química. (---) TGA e (----) DTG.



Fonte: AUTOR (2018)

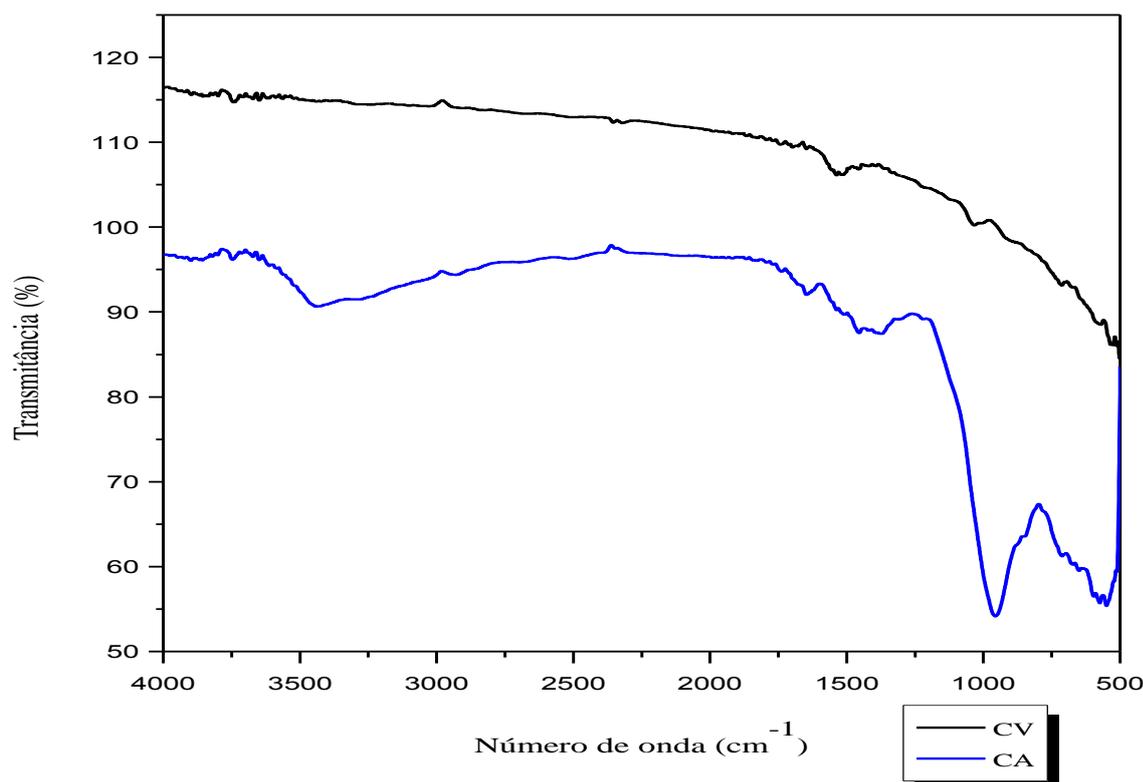
Assim como o biocarvão não ativado (Figura 12), houve uma perda de massa mais acentuada entre 50°C até aproximadamente 100°C devido à perda de água do material. Para o carvão ativado, observa-se uma perda maior pois a ativação é realizada por NaOH, o qual possui a característica de ser higroscópico, podendo ter resultado em um acúmulo de água na superfície do material.

A partir dos 100°C houve uma pequena perda de massa quando comparado com o carvão sem ativação. Este fato ocorre, pois, o processo de ativação química é realizado em alta temperatura (700°C), acarretando na degradação e volatilização de parte dos componentes carbonáceos do adsorvente, durante ativação.

#### 4.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Analisando o espectro de infravermelho (Figura 13) do biocarvão de açaí percebe-se que ocorreram algumas mudanças estruturais após a ativação.

**Figura 13** – Espectro FTIR do carvão vegetal (CV) e do carvão ativado (CA)



Fonte: AUTOR (2018)

O carvão ativado apresentou bandas em  $3483\text{ cm}^{-1}$  representando estiramento do grupo OH que foi obtido após a ativação, provavelmente ocasionado por presença de umidade. De acordo com ZHONG *et al.* (2012) apud SILVA (2015) a presença da banda em  $2360\text{ cm}^{-1}$  pode ser devido a presença de material lignocelulósico o qual ainda continuou presente no carvão após a ativação. Em  $997\text{ cm}^{-1}$  o pico observado representa dobramentos fora do plano do grupo alceno que foi verificado após a ativação.

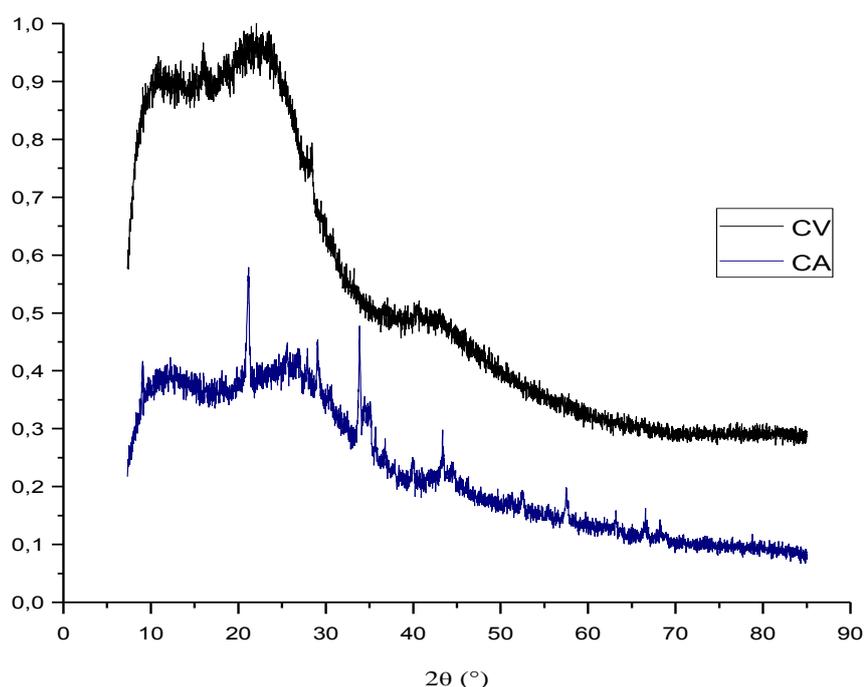
#### 4.1.5 Difração por Raio-X

A difratometria de raios X é usada para determinação de estruturas cristalinas e espaçamento interplanar. O feixe de raios X direcionado a um material cristalino pode sofrer

difração (interferências construtivas) como resultado da interação com uma série de planos atômicos paralelos (CALLISTER, 2007).

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios-X do carvão de açai antes (CV) e após a ativação (CA), os quais apresentam características de carbono amorfo. Resultados semelhantes foram observados por MUNIANDY *et al.* (2014).

**Figura 14** – Difratogramas de Raios-X para as amostras de carvão vegetal (CV) e do carvão ativado (CA)



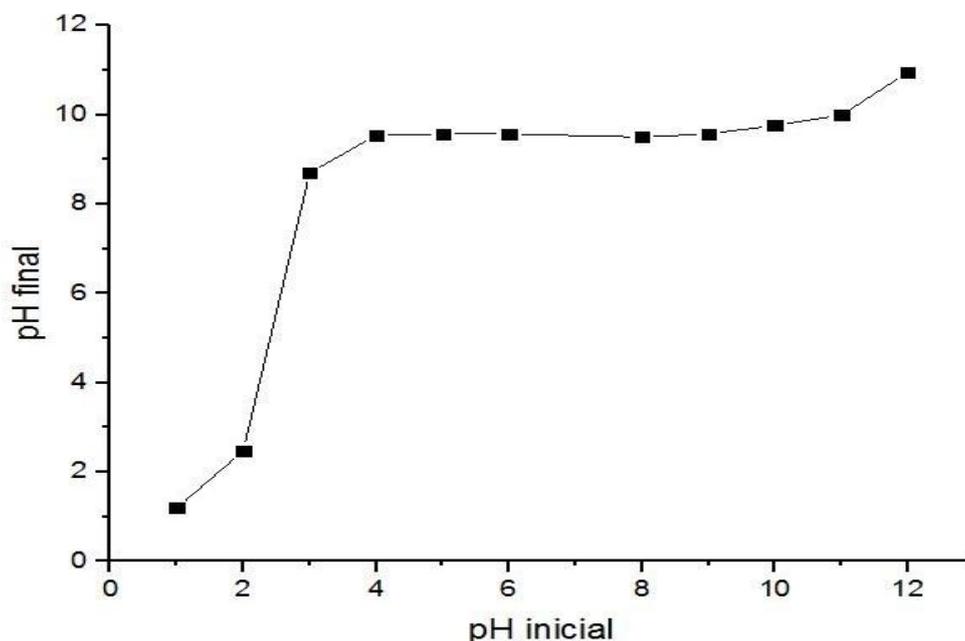
Fonte: AUTOR (2018)

#### 4.1.6 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O PCZ é o pH em que a carga superficial do material é igual a zero. Para valores de pH inferior ao PCZ a superfície do material fica positivamente carregada havendo uma melhor interação com espécies aniônicas, já para valores acima do PCZ, o material fica negativamente carregado, interagindo melhor com espécies catiônicas (DEOLIN *et al.* 2013).

A relação entre o pH final e o pH inicial das amostras analisadas está apresentada na Figura 15. A partir do gráfico verificou-se os pontos de pH final constante e então foi feita a média aritmética desses valores. Dessa forma, o valor encontrado para o PCZ do biocarvão ativado de açai foi igual a 9,76.

**Figura 15** - Determinação do PCZ do biocarvão ativado de açaí



Fonte: AUTOR (2018).

Utilizando o mesmo biocarvão, porém sem ativação, Schodermayr *et al.* (2018) encontraram um valor de PCZ igual a 6,77. Verifica-se um aumento do pH final das soluções quando utilizado o biocarvão ativado em comparação com o biocarvão sem ativação. Esse aumento é consequência da ativação feita com hidróxido de sódio o qual é classificado como uma base aumentando o pH das soluções. Ressalta-se que o material foi lavado exaustivamente, após a ativação para a remoção do residual de soda.

Segundo Boneto (2016), o corante AM é catiônico. Nesse caso, para aumentar a interação entre adsorvato e adsorvente pode-se ajustar o pH das soluções do corante para um valor acima do PCZ, tornando a superfície do adsorvente carregada negativamente. No experimento realizado não foi feita essa correção de pH, sendo utilizada uma solução de AM com pH em torno de 5,5. Não foi corrigido, nem alterado o pH para avaliação, com o objetivo de redução de custos de operação para futuras aplicações.

## 4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Neste item serão mostrados, discutidos, interpretados e modelados os resultados dos experimentos de adsorção.

#### 4.2.1 Estudo de Massa do Adsorvente

A finalidade deste estudo é determinar a massa ideal do bioissorvente ativado a ser utilizada para a remoção do corante. Esse ensaio não foi realizado para o biocarvão não ativado, pois preferiu-se observar se ele atingiria uma eficiência de adsorção próxima do biocarvão ativado quando utilizado na mesma quantidade do biocarvão ativado. Foi utilizada Equação 1 para o cálculo da capacidade adsortiva e a Equação 2 para o cálculo da porcentagem de remoção. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Resultados do estudo de massa do biocarvão ativado.

V = 0,025 L; 300 rpm; t = 1 h; C<sub>o</sub>= 60 mg.L<sup>-1</sup>

Massa (g)	Remoção (%)	q (mg.g <sup>-1</sup> )
0,03	92,58	46,29
0,05	91,80	27,54
0,07	91,47	19,60
0,1	91,97	13,80

Fonte: AUTOR (2018).

Verifica-se que foi obtida uma maior remoção do corante, bem como uma maior capacidade adsortiva do material quando foi utilizado 0,03 g do bioissorvente, e que os % de remoção não variaram muito. Dessa forma, na etapa seguinte do trabalho foi utilizado 0,03 g do bioissorvente.

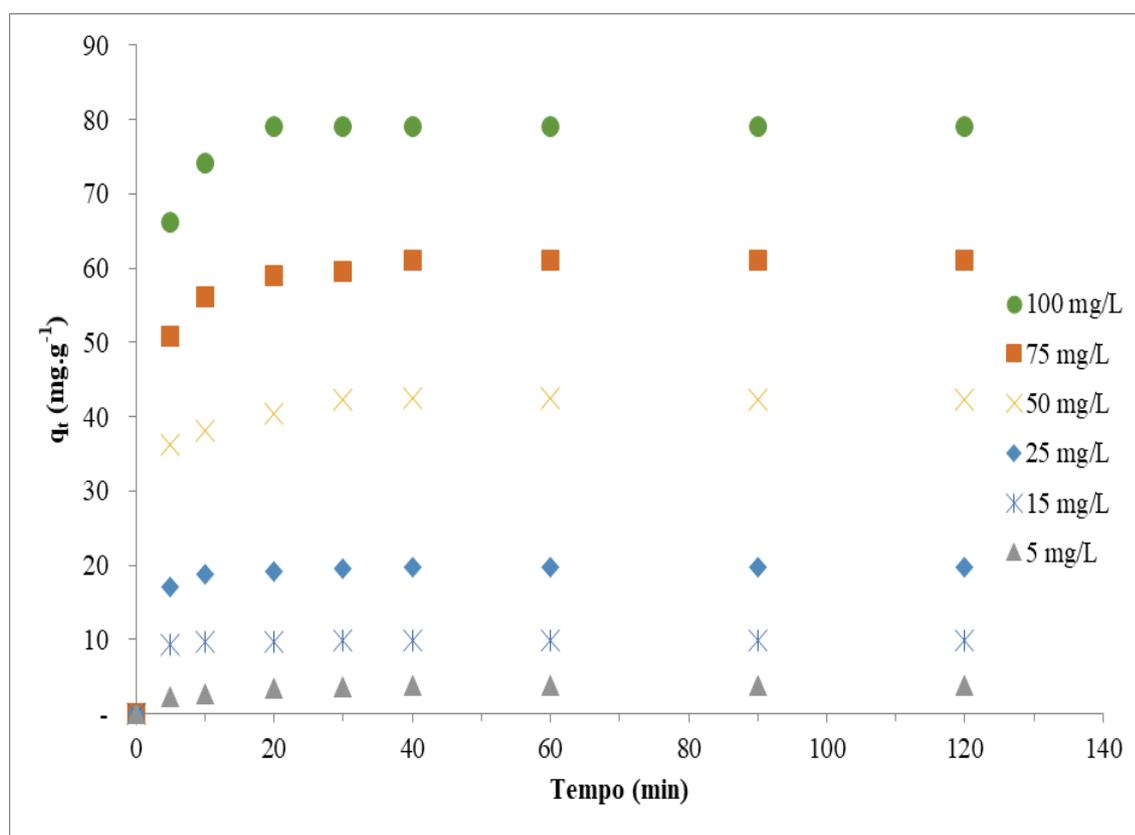
#### 4.2.2 Cinética de Adsorção

No estudo da adsorção, foi feito o estudo cinético para verificar o aumento da concentração do corante na superfície do adsorvente em função do tempo. O estudo cinético foi feito tanto para o biocarvão ativado como para o biocarvão não ativado a fim de comparar a eficiência de adsorção dos adsorventes.

Para tratamento de efluentes em batelada é relevante o estudo da cinética de adsorção, uma vez que controla a eficiência do processo. Desta forma, pode-se definir a velocidade (diferença entre taxa líquida de adsorção e dessorção) e o tempo de equilíbrio. Consequentemente, o desenvolvimento de modelos para descrever o comportamento do processo se faz necessário.

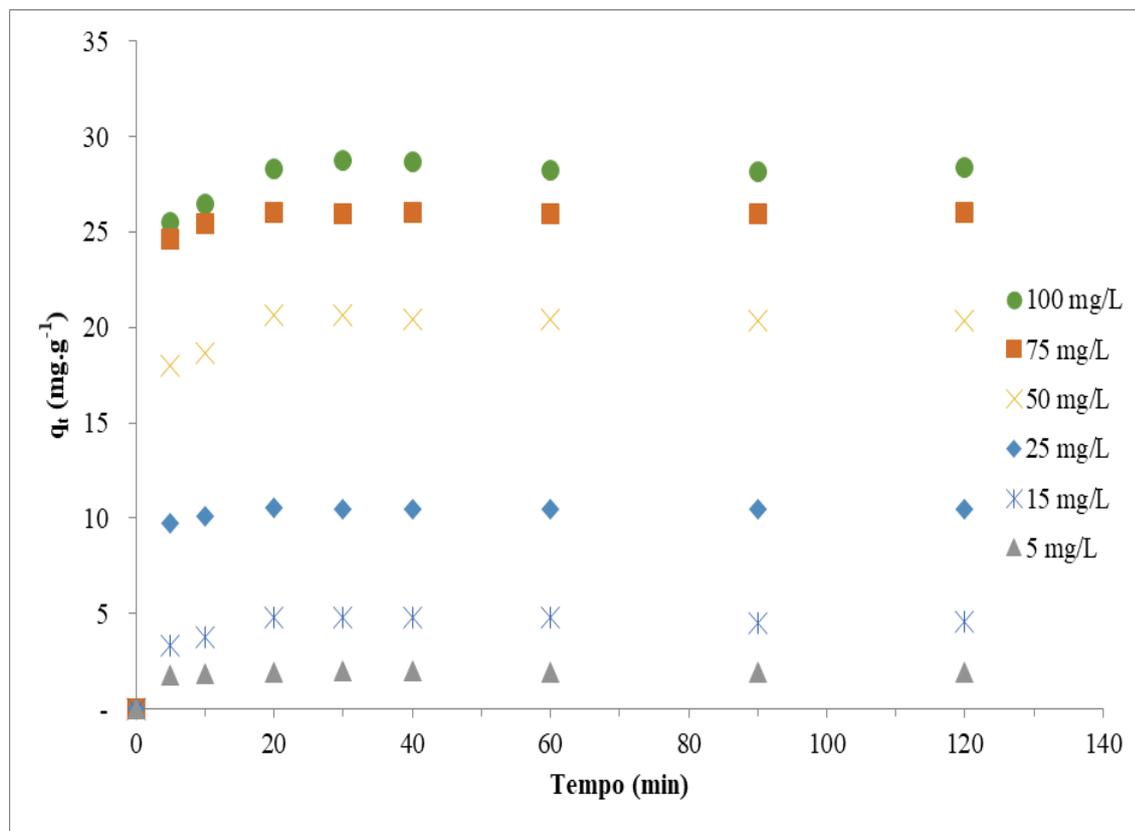
A cinética de adsorção do corante azul de metileno para a fase sólida, foi realizada para diversas concentrações do corante (5, 15, 25, 50, 75 e 100mg/L) sendo utilizado o biocarvão do endocarpo do açaí ativado e o não ativado. Nas Figuras 16 e 17, verifica-se a cinética utilizando o carvão ativado e não ativado, respectivamente, onde observou-se que a cinética foi mais rápida nos primeiros 5 minutos, e que após 40 minutos foi atingido o equilíbrio para o carvão ativado, e em 20 minutos para o carvão não ativado.

**Figura 16** – Cinética da adsorção em fase sólida do azul de metileno em diferentes concentrações no biocarvão do endocarpo do açaí ativado. Temperatura – 25°C, pH – 5,5.



Fonte: AUTOR (2018).

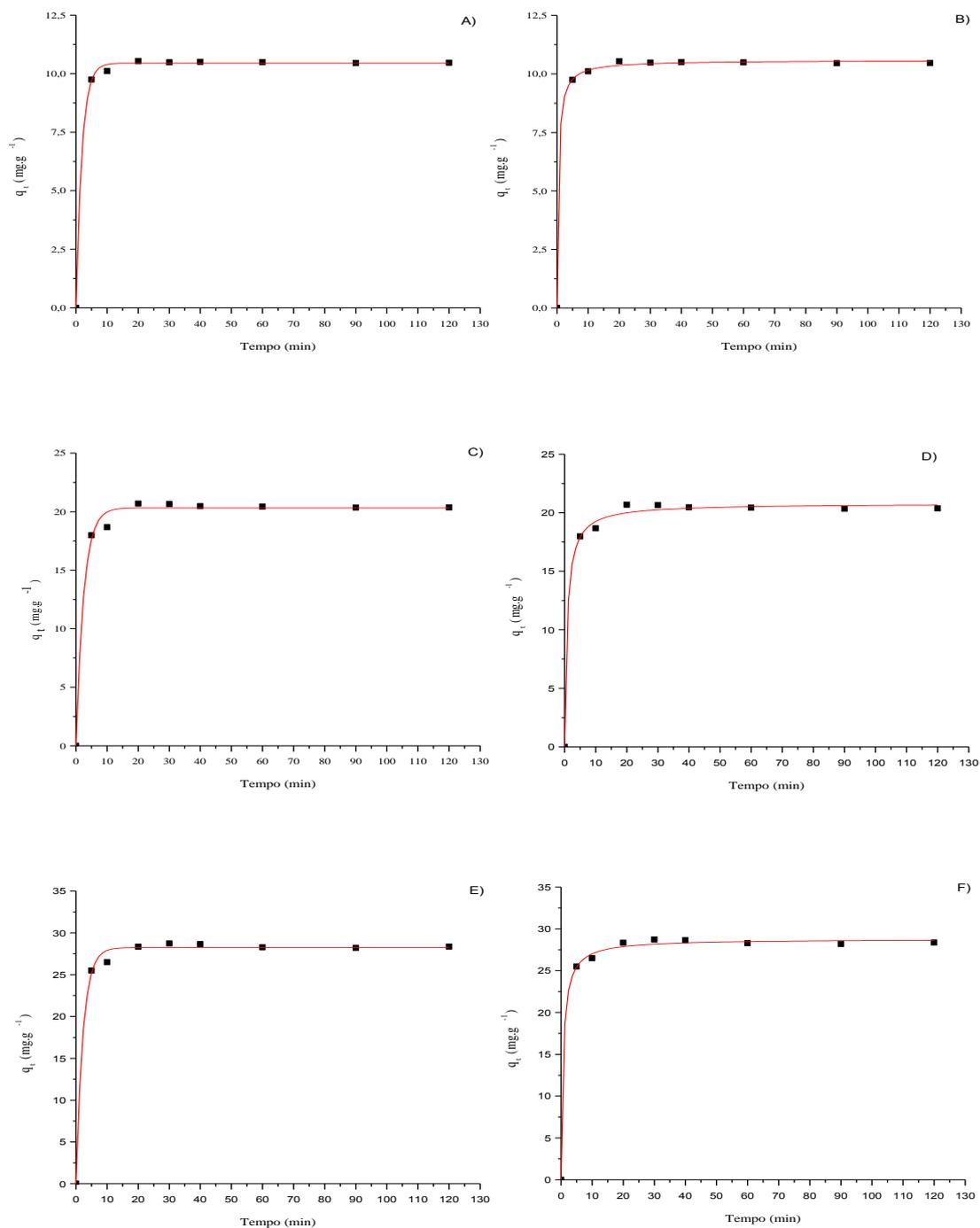
**Figura 17** – Cinética da adsorção em fase sólida do azul de metileno em diferentes concentrações no biocarvão do endocarpo do açaí não ativado. Temperatura – 25°C, pH – 5,5.



Fonte: AUTOR (2018).

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, possível reação química (adsorção química), controle de difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem, representados pelas Equações 05 e 06. Sendo assim, os dados experimentais foram correlacionados com as formas não-lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (RUSSO *et. al.*, 2015). Como foram feitas diversas cinéticas com concentrações diferentes (5, 15, 25, 50, 75 e 100 mg/L), tanto para o carvão ativado quanto para o carvão não ativado, foram escolhidas as curvas com concentração de 25, 50 e 100 mg/L para avaliação dos modelos citados anteriormente (Figura 18 e 19).

**Figura 18** – Aplicação do modelo pseudo-primeira ordem [25mg/L (A); 50mg/L (C) e 100mg/L (E)] e pseudo-segunda ordem [25mg/L (B); 50mg/L (D) e 100mg/L (F)] para a cinética da adsorção em fase sólida do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do açaí não ativado. Temperatura – 25°C, pH – 5,5.



Fonte: AUTOR (2018).

**Tabela 4** - Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do açaí sem ativação.

Conc. (mg.L <sup>-1</sup> )	q <sub>e exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Pseudo- Primeira Ordem			Pseudo- Segunda Ordem		
		q <sub>e calc</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e calc</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>25</b>	10,54	10,45	0,5292	0,9988	10,58	2,41	0,9994
<b>50</b>	20,68	20,32	0,4053	0,9935	20,78	1,2473	0,9964
<b>100</b>	28,73	28,24	0,4456	0,9958	28,79	1,5202	0,9981

Fonte: AUTOR (2018).

De acordo com a Tabela 4, pode-se observar que o maior valor para o coeficiente de correlação R<sup>2</sup> foi para o modelo de pseudo-segunda ordem. Sendo este último, o modelo que mais se ajusta a descrever a cinética de adsorção do carvão sem ativação.

Para descrever a cinética de adsorção do carvão ativado, também foram aplicados os modelos exemplificados anteriormente, sendo também utilizadas as concentrações de 25, 50 e 100mg.L<sup>-1</sup>, conforme pode-se observar na Figura 19.

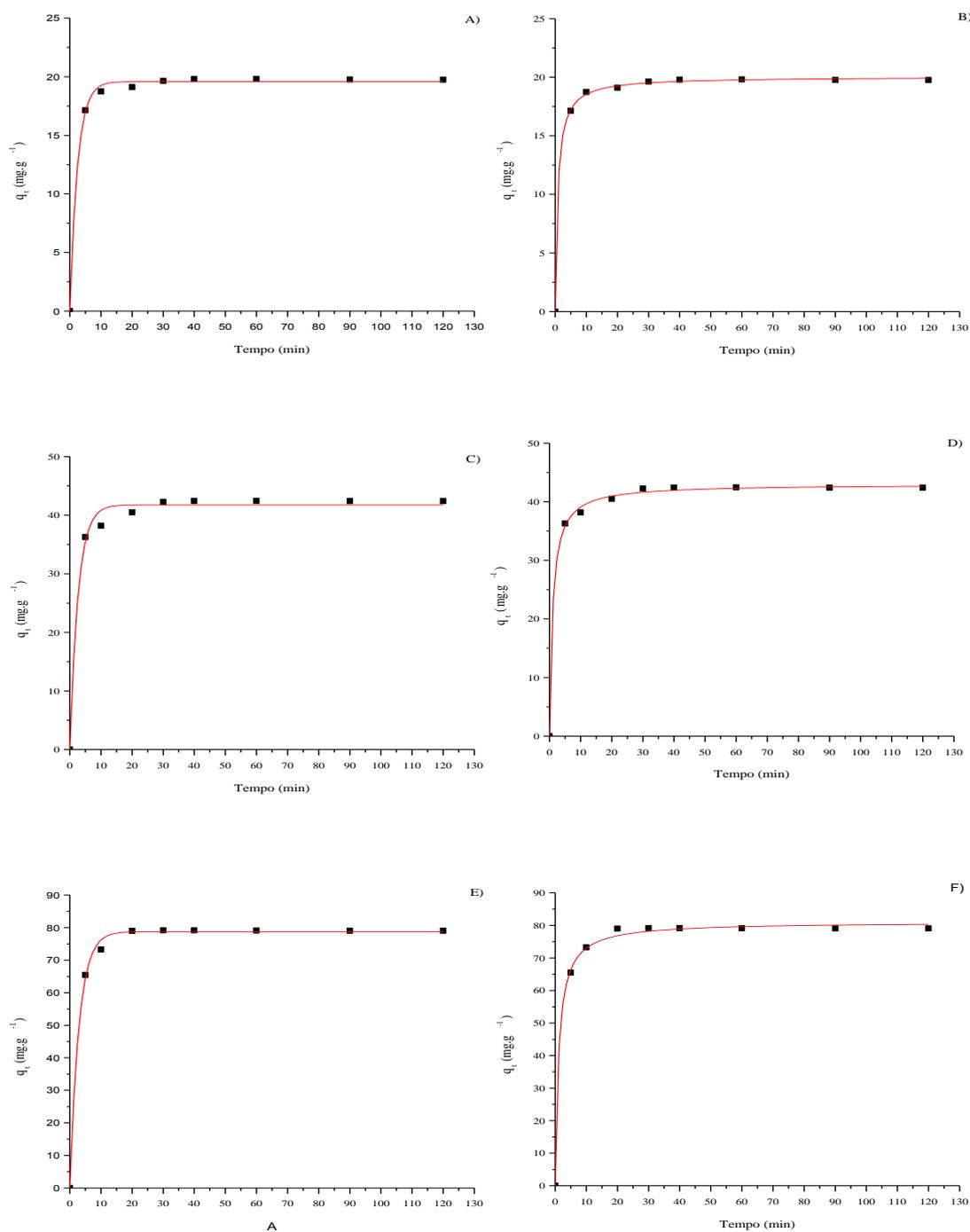
**Tabela 5** - Parâmetros cinéticos da adsorção do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do açaí ativado.

Conc. (mg.L <sup>-1</sup> )	q <sub>e exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Pseudo- Primeira Ordem			Pseudo- Segunda Ordem		
		q <sub>e calc</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e calc</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>25</b>	19,79	19,58	0,4052	0,9978	20,04	1,2346	0,9995
<b>50</b>	42,41	41,75	0,3786	0,9917	42,99	0,9967	0,9985
<b>100</b>	79,17	78,78	0,3399	0,9978	81,07	0,9041	0,9979

Fonte: AUTOR (2018).

Observa-se que, acompanhando o carvão sem ativação, a cinética de adsorção do azul de metileno pelo biocarvão ativado também apresenta um melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem, no qual obteve-se o coeficiente de R<sup>2</sup> maior. O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida. É coerente com um mecanismo em que a adsorção física é a etapa determinante da velocidade (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2004).

**Figura 19** – Aplicação do modelo pseudo-primeira ordem [25mg/L (A); 50mg/L (C) e 100mg/L (E)] e pseudo-segunda ordem [25mg/L (B); 50mg/L (D) e 100mg/L (F)] para a cinética da adsorção em fase sólida do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do açaí ativado. Temperatura – 25°C, pH – 5,5.



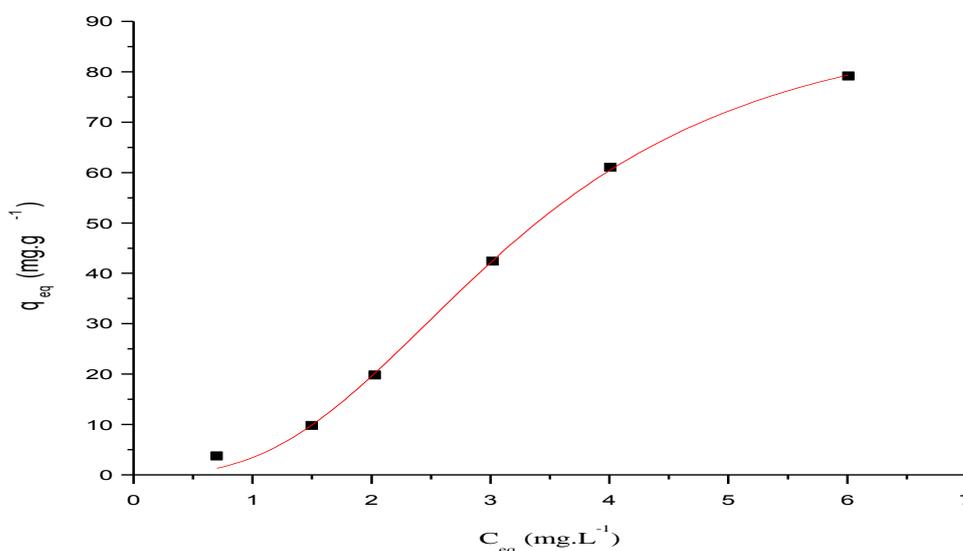
Fonte: AUTOR (2018).

### 4.2.3 Isotermas de adsorção

Para avaliar a capacidade adsorptiva de um material sólido são desenvolvidas isotermas de adsorção, a partir da relação entre a quantidade adsorvida ( $q_e$ ) e a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ). As Figuras 20 e 21 representam as isotermas do carvão com e sem ativação, respectivamente.

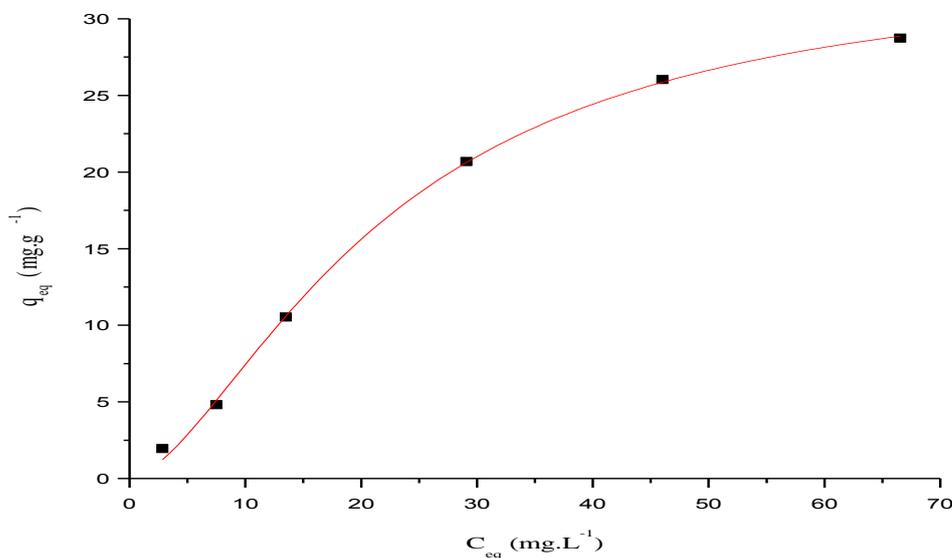
A convergência dos pontos experimentais com as curvas obtidas a partir das isotermas, acarretam características importantes para mecanismo do processo adsorptivo, como por exemplo a isoterma de Langmuir (Equação 7), onde o modelo supõe que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula que é adsorvida. Esses sítios são todos equivalentes e também é considerado que as moléculas que são adsorvidas não interagem entre si e nem com outros sítios, e essa adsorção se completa quando é atingida a saturação, ou seja, quando todos os sítios disponíveis forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorvato. Em outros casos o sistema segue a isoterma de Freundlich (Equação 8), em que a adsorção ocorre com a formação de diversas camadas, conhecido como, multicamadas, ao invés de ser apenas uma monocamada. Finalmente, a junção dos dois modelos, a Isoterma de Langmuir-Freundlich, que pode contemplar as principais nuances de cada um dos modelos, mas em uma única equação (Equação 9)

**Figura 20** – Isoterma de adsorção em fase sólida do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do açaí ativado, modelo Langmuir-Freundlich. Temperatura – 25°C, pH – 5,5.



Fonte: AUTOR (2018).

**Figura 21** – Isotherma de adsorção em fase sólida do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do açaí sem ativação, modelo Langmuir-Freundlich. Temperatura – 25°C, pH – 5,5.



Fonte: AUTOR (2018).

O modelo utilizado que se ajustou para representar o comportamento da adsorção do azul de metileno ao biocarvão do endocarpo do açaí antes e após a ativação foi o de Langmuir-Freundlich. Na Tabela 6, pode-se observar os parâmetros encontrados após comparação com a curva. Para os modelos de Langmuir e Freundlich os pontos não convergiram com as curvas.

**Tabela 6** - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do azul de metileno no biocarvão do endocarpo do açaí com e sem ativação.

Modelo	Biocarvão sem ativação				Biocarvão ativado			
	$q_{\max \text{ calc}}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) <sup>1/n</sup>	N	R <sup>2</sup>	$q_{\max \text{ calc}}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) <sup>1/n</sup>	n	R <sup>2</sup>
Langmuir-Freundlich	33,73	0,00699	1,607	0,9982	93,23	0,03836	2,79	0,9976

Fonte: AUTOR (2018).

A Tabela 7 resume a comparação das capacidades máximas de adsorção do corante azul de metileno utilizando outros tipos adsorventes e utilizando diferentes agentes ativadores. Acredita-se que carvões que apresentam maiores áreas superficiais tenham um melhor desempenho em relação à adsorção (MUNIANDY, 2014), o que é comprovado ao analisá-la.

Entretanto, embora desempenhe papel de fundamental importância, a área superficial representa apenas uma das variáveis que influenciam nos processos adsorção.

**Tabela 7** – Comparação das capacidades máximas de adsorção do corante azul de metileno usando diferentes carvões ativados.

Matéria-prima	Agente ativador	$S_{BET}$ ( $mg^2 g^{-1}$ )	$q_{máx}$ ( $mg g^{-1}$ )	$t_{eq}$ (min)	Referência
Endocarpo de Açaí	NaOH	491,9	93,23	40	Presente estudo
Polpa de beterraba	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1029,31	244,76	100	Li et al., 2016
Casca de sementes de palmeira	ZnCl <sub>2</sub>	857	183	360	Garcia et al., 2017
Flocos de quitosana	NaOH	318,4	143,53	60	Marrakchi et al., 2017
Sabugo de milho	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	633	17,57	45	El-Asyed et al., 2014
Caules de madeira	NaOH	1135	359	120	Islam et al., 2017
Casca de sementes de girassol	ZnCl <sub>2</sub>	1511	240	100	Baytar et al., 2018
Casca de castanha de caju	ZnCl <sub>2</sub>	875	215	60	Spagnoli et al., 2017

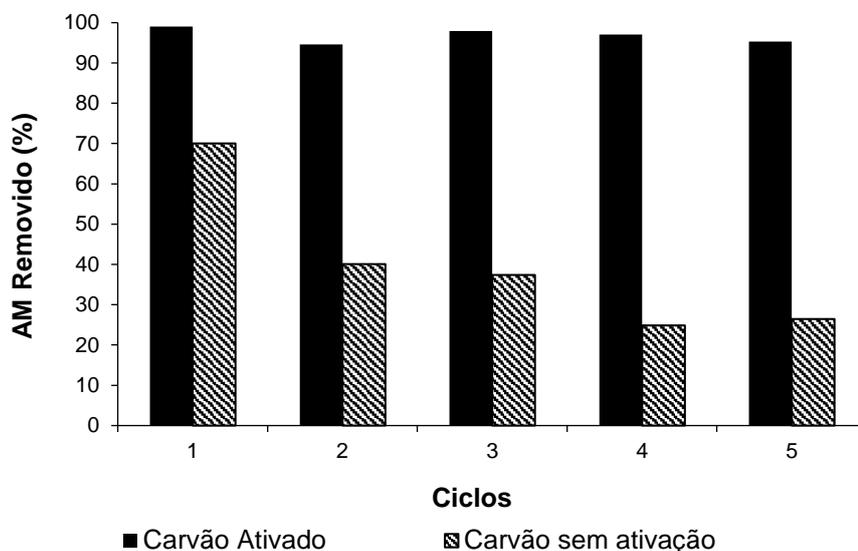
Fonte: AUTOR (2018)

Embora a capacidade de adsorção do carvão ativado do açaí apresente um valor inferior quando comparado aos demais adsorventes reportados, as principais vantagens do seu uso são o custo substancialmente menor do material e a fácil acessibilidade. Sendo uma possibilidade de aplicação do mesmo, transformando-o de resíduo para um produto com grande valor agregado, uma vez que passaria de poluidor para agente de mitigador de agentes impactantes ao meio ambiente.

#### 4.2.4 Regeneração do adsorvente

Experimentos de regeneração mostraram que o biocarvão de açaí ativado por NaOH é um adsorvente altamente reciclável de AM em comparação ao biocarvão puro de açaí, com eficiência de remoção de 99% e 26% após cinco ciclos, respectivamente (Figura 22). Já a adsorção de AM pelo biocarvão ativado é impulsionada principalmente por interações fracas (forças de van der Waals e interações eletrostáticas) que refletem na regeneração do sorvente facilmente aumentando a temperatura de dessorção. Além disso, o MB total recuperado após as duas lavagens e o processo de geração de biocarvão ativado em NaOH e de açaí puro foram 0,61 mg e 1,53 mg, respectivamente.

**Figura 22** – Percentual de remoção do AM no processo de reciclagem do carvão ativado e do não ativado.



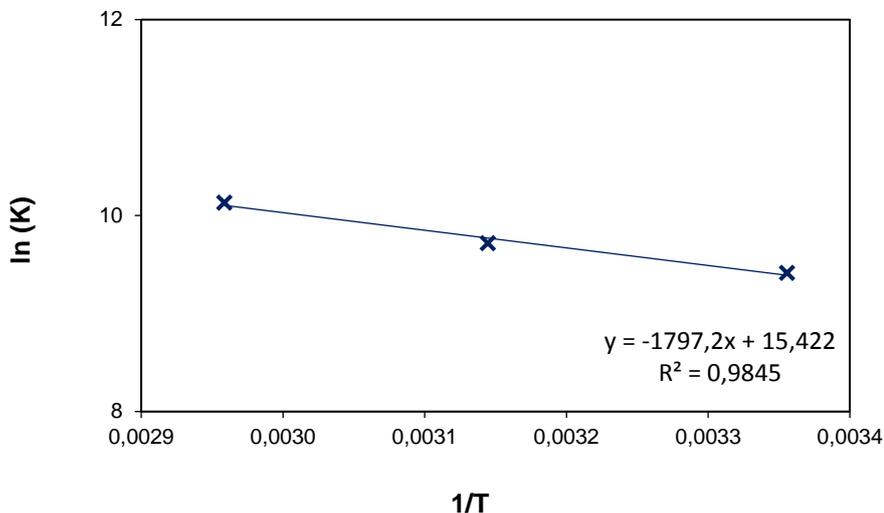
Fonte: AUTOR (2019)

#### 4.2.5 Termodinâmica de Adsorção

Parâmetros termodinâmicos foram obtidos para a adsorção de AM em biocarvão ativado em NaOH e foram calculados de acordo com o intercepto do eixo das ordenadas e o coeficiente angular da linha obtida de  $\ln(K)$  versus  $1/T$  (Figura 23).

A entalpia de adsorção, a entropia e a energia livre de Gibbs foram de  $-14,94 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $0,13 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  e  $-23,33 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (no intervalo entre 298 K e 313K), respectivamente. De acordo com esses parâmetros, a adsorção de azul de metileno AM pelo biocarvão de açai ativado por NaOH pode ser caracterizada como espontânea e exotérmica. Além disso, o valor negativo de  $\Delta H^\circ$  (diminuição da constante de equilíbrio com o aumento da temperatura) indica o comportamento de fisissorção do processo, que está relacionado a forças interativas de pequena intensidade, geralmente abaixo de 3 vezes o calor de vaporização do solvente (Ruthven, 2001).

**Figura 23** – Gráfico de  $\ln(K)$  versus  $1/T$  para a adsorção de AM por biocarvão de açai ativado por NaOH; adsorção realizada sob 298K, 303K e 313K;



Fonte: AUTOR (2019).

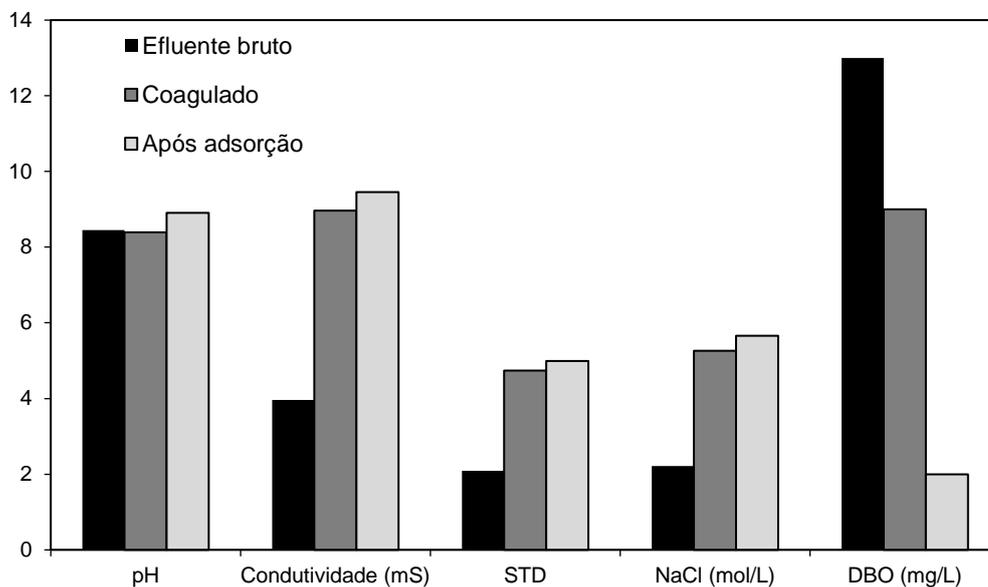
#### 4.2.6 Aplicação do carvão ativado para efluente têxtil real

De acordo com a caracterização do efluente têxtil, houve aumento do pH (Figura 25) após o processo de adsorção, mas manteve-se na faixa entre 8 e 9, estando de acordo com os padrões de liberação da legislação vigente, CONAMA 357 (Brasil., 2005). Além disso, o aumento não se mostra significativo e está relacionado à ativação básica do biocarvão de açai.

Os resultados da condutividade demonstraram um aumento comparando-se o efluente bruto ao coagulado. Esse aumento pode ser explicado pela adição de sulfato de alumínio no processo de coagulação da lavanderia, após o teste de adsorção a condutividade continuou aumentando, o que poderia significar excesso de alumínio na dosagem de coagulação, que ainda reagiu devido à agitação realizada na adsorção.

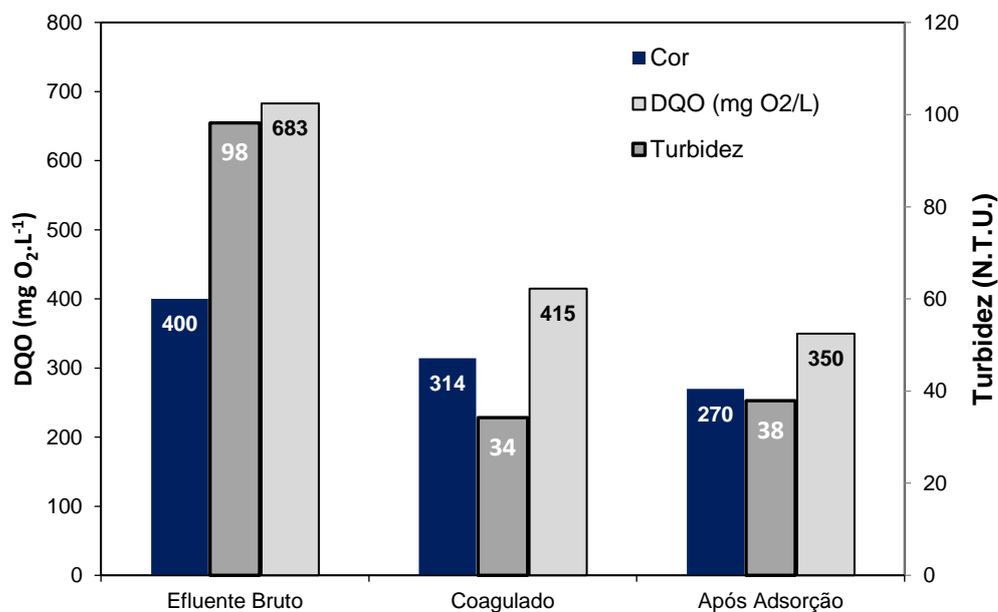
O aumento no total de sólidos totais dissolvidos (STD) do coagulado em relação ao bruto pode ser devido ao aumento da temperatura do processamento têxtil juntamente com o aditivo de cal e sulfato de alumínio, causando efeito inverso no processo de coagulação.

**Figura 24** – Parâmetros das águas residuárias têxteis brutas, após coagulação e adsorção pelo biocarvão açai ativo em NaOH (pH, condutividade, sólidos totais diluídos, NaCl e demanda bioquímica de oxigênio).



Fonte: AUTOR (2019).

**Figura 25** – Parâmetros de cor, turbidez e demanda química de oxigênio,  $\text{mg}(\text{O}_2).\text{L}^{-1}$  para as águas residuárias têxteis: bruto, após coagulação e após adsorção por biocarvão açai ativo NaOH.



Fonte: AUTOR (2019).

No entanto, a análise de cor (Figura 25) mostrou uma diminuição de cor que aparentemente não foi expressiva (32,5% após o processo de coagulação e adsorção). Na amostra avaliada após o processo de adsorção, houve um aumento na turbidez e uma diminuição no parâmetro cor, o que poderia significar uma degradação do corante com o aumento da captação de sua partícula de sólidos dissolvidos para sólidos em suspensão, não necessariamente adsorvido pelo carvão.

Os parâmetros de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) mostraram uma redução satisfatória das águas residuais brutas para a amostra final, após a adsorção pelo biocarvão ativado (Figura 24). Por esses dados, evidenciou-se que o processo combinado (coagulação + adsorção) apresentou significativa sinergia na redução global da DBO (de 84,62% de redução). Finalmente, a Demanda Química de Oxigênio (DQO) (Figura 25) diminuiu de 683,70 para 350 mg(O<sub>2</sub>). L<sup>-1</sup> após o processo combinado, o que é um indicativo de remoção efetiva da carga orgânica de água residual crua.

## 5 CONCLUSÕES

Com a realização deste estudo foi possível avaliar o desempenho do biocarvão ativado produzido a partir de caroços de açaí na adsorção do azul de metileno. Foi observado que a ativação elevou o PCZ do biocarvão de 6,77 para 9,76, confirmando que o caráter básico foi obtido.

Para avaliar o comportamento da adsorção foi feito o estudo cinético. O modelo que mais se ajustou aos dados experimentais, tanto para o biocarvão ativado como para o não ativado, foi o modelo pseudo-segunda ordem, seguindo uma adsorção em multicamada, podendo ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos relatados na literatura. O biocarvão que apresentou uma maior eficiência de remoção do corante foi o ativado atingindo uma remoção de 94,85% para as condições trabalhadas, já o biocarvão não ativado conseguiu remover 45,3% do corante presente na solução. Em relação à capacidade adsorptiva, de acordo com o modelo, a do biocarvão ativado foi de 93,23 mg.g<sup>-1</sup>, enquanto a do não ativado foi de 33,73 mg.g<sup>-1</sup>.

Pela avaliação termodinâmica e regeneração do adsorvente pode-se verificar que o processo de fisissorção é quem rege a adsorção do carvão ativado aplicado ao azul de metileno.

Aplicando o carvão ativado ao efluente real evidenciou-se que o processo combinado (coagulação + adsorção) apresentou significativa sinergia na redução global da DBO (de 84,62% de redução) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO) diminuiu de 683,70 para 350 mg(O<sub>2</sub>). L<sup>-1</sup>, o que é um indicativo de remoção efetiva da carga orgânica de água residual bruta.

Através dos estudos de adsorção realizados, é possível concluir que o biocarvão do endocarpo do açaí ativado, tem potencial para ser utilizado como material adsorvente. Porém, há necessidade de maiores estudos de tecnologias para sua aplicação como matéria-prima para indústrias.

Assim sendo, com o objetivo de se implementar a utilização do biocarvão do endocarpo do açaí para processos adsorptivos, são mencionadas algumas sugestões para continuação dessa pesquisa:

- Avaliar novas forma de ativação, variando a relação entre a massa de NaOH e de carvão, além da temperatura final de aquecimento. Para que, ao ser ativado seja obtida uma área superficial maior resultando em uma biocarvão capacidade de adsorção ainda maior.
- Realização de estudo em escala piloto com efluentes de indústria têxtil.

- Usar corantes aniônicos para adsorção.
- Aplicar outros ativadores (HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,...)

## REFERÊNCIAS

- ABBASZADEH, S., ALWI, S. R. W., WEBB, C., GHASEMI, N., MUHAMAD, I. I. **Treatment of lead-contaminated water using activated carbon adsorbent from locally available papaya peel biowaste.** *Journal of Cleaner Production*, v. 118, p. 210 e 222. 2016.
- ABIT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TEXTIL E DE CONFECÇÃO. [internet]. Relatório de atividades. Disponível em: <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 16 fevereiro, 2018.
- ABIT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**, p. 44, 2013.
- ALOTHMAN, Z.A. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*. v. 5, n. 12, p. 2874-2902. 2012.
- BAYTAR, O., SAHIN, O., SAKA, C. **Sequential application of microwave and conventional heating methods for preparation of activated carbon from biomass and its methylene blue adsorption.** *Applied thermal Engineering*, v.138, p.542-551, 2018.
- BAZRAFSHAN, E.; ZAREI, A. A.; NADI, H.; ZAZOULI, M. A. Adsorptive removal of Methyl Orange and Reactive Red 198 dyes by *Moringa peregrina* ash. *India Journal of Chemical Technology*, v. 21, p. 105-113, 2014.
- BAZZO, A. **Aplicação e caracterização do caroço de abacate como adsorvente na remoção do corante violeta cristal.** Dissertação de mestrado. Porto Alegre, RS: UFRS, 2015.
- BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARCIA MARQUES, M.; SILLANPAA, M. **An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications.** *Chemical Engineering Journal* 219 (2013) 499–511.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - a review.** *Chemical Engineering Journal*, v. 157, n. 2, p. 277-296, 2010.
- BIRON, C. **Caroço de azeitona: Preparação, caracterização e sua aplicação como bioadsorvente na remoção do corante violeta de metila de solução aquosa.** Dissertação de mestrado. Bagé, RS: UNIPAMPA, 2016.
- BONETO, L. R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido na indústria do suco de maçã.** Dissertação de mestrado. Caxias do Sul, RS: UCS, 2016.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TAYLOR, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.
- BRASIL, 2005. Ministério do Meio Ambiente. Resolução n. 357. Brasília.

BRASIL, Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS); LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. Brasília, DF, 2010.

CALLISTER, W. D. Materials science and engineering – an introduction. 7 ed. John Wiley & Sons, Inc. Cap. 4, p. 122 – 123. 2007.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

CISNEROS, R.L.; ESPINOZA, A.G.; LITTER, M.I., **Photodegradation of an azo dye on the textile industry**. Chemosphere. p.393-399. 2002.

COLOMBO, A. **Biossorção dos Íons Cádmio e Chumbo pela Casca de Soja**. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.

CORDEIRO, T. R.; PAULA, C. C. A.; SOUZA, D. R.; AMORIM, M. S. **Aproveitamento do caroço de açaí como fonte de energia térmica para as olarias do município de Bragança Pará**. VIII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Campo Grande, MS. 2017.

CRINI, G. **Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment**. Progress in Polymer Science. v. 30, p. 38-70, 2005.

CRUZ, O. F. J. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica**. Dissertação de mestrado. Manaus, AM: UTFPR, 75p. 2010.

DAHLAN, N.A., LEE, L.W., PUSHPAMALAR, J. NG, S.L. **Adsorption of methylene blue onto carboxymethyl sago pulp-immobilized sago waste hydrogel beads**. International Journal of environmental Science and Technology, v.1, p.1-12, may.2018.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO G. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]**. Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007

DE FREITAS, F. B. A.; DE FREITAS CÂMARA, M. Y.; FREIRE, M. D. F. **Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas**. Blucher Chemistry Proceedings, v. 3, n. 1, p. 610-618, 2015.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes**. VIII Encontro Internacional de Produção Científica. Maringá, PR. 2013.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. B. **Métodos e técnicas de tratamento de águas**. 2.ed. São Carlos: RiMa,2005.

DO NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A.C.A.; VIDAL, C. B.; DE QUADROS MELO, D.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

DUAN, X.H.; SRINIVASAKANNAN, C. **Preparation of activated carbon from Jatropha hull with microwave heating: optimization using response surface methodology**. Fuel Process Technol. v. 92, p. 394 – 400. 2011.

DUAN, X.H.; SRINIVASAKANNAN, C.; WANG, X.; WANG, F.; LIU, X. **Synthesis of activated carbon fibers from cotton by microwave induced H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 70 (2017) 374–381.

EL HADDAD, M.; REGTI, A.; LAAMARI, R.; SLIMANI, R.; MAMOUNI, R.; ANTRI, S.; LAZAR, S. **Calcined mussel shells as a new and eco-friendly to remove textile dyes from aqueous solutions**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. v. 45, p. 533-540. 2014.

EL-SAYDED, G.O., YEHIA, M.M., ASAAD, A.A. **Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid**. Water Resources and Industry. v.7, n.8, p.66-75. 2014.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Características físico-químicas de polpas de genótipos de açaizeiro em diferentes períodos de colheita**. Brasília, DF : Embrapa Amazônia Oriental, 16p. 2018.

ERLACHER, W. A.; OLIVEIRA, F. L.; SILVA, D. M. N.; QUARESMA, M. A. L.; MENDES, T. P. **Estratégias de uso de caroço de açaí para formulação de substratos na produção de mudas de hortaliças**. Magistra. v. 28, n. 1, p. 119-130, 2016.

ESPARZA, P.; BORGES, M.E.; DÍAZ, L.; ALVAREZ-GALVÁN, M.C.; FIERRO, J.L.G. **Photodegradation of dye pollutants using new nanostructured titânia supported on volcanic ashes**. Applied Catalysis A: General, v. 388, p. 7-14, 2010

FARINAS C. S., SANTOS R. R. M., NETO V. B., PESSOA J. D. C. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. Aproveitamento do Caroço do Açaí como Substrato para a Produção de Enzimas por Fermentação em Estado Sólido**. São Carlos, SP: [s.n], 2009.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl<sub>2</sub> e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. Dissertação em Química. Universidade Federal da Paraíba. 116 p. João Pessoa. 2008.

FERNANDES, M.E; FERNANDEZA, M. E.; NUNELLA, G. V.; PABLO RICARDO BONELLIA, P. R.; ANA LEA CUKIERMANA, A. L. **Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes.** *Industrial Crops and Products* 62 (2014) 437–445.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. V. **A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural.** *Moda Palavra e-periódico*, v. 8, n. 15, p. 153-174, 2015.

G1 PA, 2016. Disponível em <<http://g1.globo.com/pa/para/noticia/2016/12/estudante-transforma-caroco-de-acai-em-assento-de-banco-escolar-no-para.html>> Acesso em 30 de nov. 2018.

GARCIA, J.R., SEDRAN, U., ZAINI, M.A.A., ZAKARIA, Z.A. **Preparation, characterization, and dye removal study of activated carbon prepared from palm kernel shell,** v.25, p.5076-5085, mar.2018.

GIRGIS, B. S.; SOLIMAN, A. M.; FATHY, N. A. **Development of micro-mesoporous carbons from several seed hulls under varying conditions of activation.** *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 142, p. 518–525. 2011

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity;** Academic Press; London, 1982; p 41

HUANG, W, CHEN, J., ZHANG, J. **Adsorption characteristics of methylene blue by biochar prepared using sheep, rabbit and pig manure.** *Environmental Science and Pollution Research*, v.25, p.29256-29266, aug.2018.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção Agrícola Municipal 2017**, p. 08, 2017.

ISLAM, M.A., AHMED, M.J., KHANDAY, W.A., ASIF, M., HAMEED, B.H. **Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal,** v.138, p.279-285, jan.2017.

JUNQUEIRA, A.A., BASSO, V.M., SOUZA, N.D. **Evolução da produção de açaí no período de 2004 a 2015.** I Semana de Aperfeiçoamento em Engenharia Florestal. UFPR. ISBN 978-85-5722-030-0. 2017.

KHASRI, A., BELLO, O.S., AHMAD, M.A. **Mesoporous activated carbon from Pentace species sawdust via microwave-induced KOH activation: optimization and methylene blue adsorption.** *Research on Chemical Intermediates*, v.44, p.5737-5757, apr.2018.

KUMAR, A.; JENA, H. M. **Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.** *Results in Physics*. v. 6, p. 651–658. 2016.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova, v.25, p.78-82, 2002.

LI, D, YAN, J., LIU, Z., LIU, Z. **Adsorption kinetic studies for removal of methylene blue using activated carbon prepared from sugar beet pulp.** International Journal Environmental Science and Technology, v.13,p.1815-1822, may. 2016.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; **Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH An insight into the chemical activation mechanism.** Carbon. v. 41, p. 267. 2003.

LIU, T. H. **Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation.** Chem Eng J. v.158, p.129–42. 2010.

LIU, T.; LI, Y.; DU, Q.; SUN, J.; JIAO, Y.; YANG, G.; WANG, Z.; XIA, Y.; ZHANG, W.; WANG, K.; ZHU, H.; WU, D. **Colloids and Surfaces. B: Biointerfaces.** v. 90, p. 197. 2012.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho.** Química Nova, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

MAFRA, M.R., IGARASHI-MAFRA, L., ZUIM, D.R., VASQUES, É.C., FERREIRA, M.A. **Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent.** Brazilian J. Chem. Eng. 30, 657–665. 2013

MAHAMAD, M.N., ZAINI, M.A.A., ZAKARIA, Z. A. **Preparation and characterization of actived carbon from pineapple waste biomass for dye removal.** International Biodeterioration and Biodegradation, v.1, p.1-7, mar. 2015.

MARIN, S. L. A. **Remoção dos corantes têxteis CI Reactive Blue 203 e CI Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente.** Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

MARRAKCHI, F., AHMED, M.J., KHANDAY, W.A., ASIF, M., HAMEED, B.H. **Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue.** International Journal of Biological Macromolecules, v.98, p.233-239, jan.2017.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters.** Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.

MELO, A. **Faturamento do setor têxtil deve subir 5,5%, aponta Abit.** Valor Econômico, 2017. Disponível em: <http://www.valor.com.br/empresas/5221045/faturamento-do-setor-textil-devesubir-55-em-2018-aponta-abit>. Acesso em: 23 fev. 2018.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** Dissertação Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MUNIANDY, L., ADAM, F., MOHAMED, A.R., NG, E. **The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk chemical activation with NaOH and KOH.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.197, p.316-323, jun.2014.

NAHIL, M.A.; WILLIAMS, P.T. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass Bioenergy*. v. 37, p.142–9. 2012.

NOGUEIRA , A.K.M., SANTANA, A.C., GARCIA, W.S. **A dinâmica do mercado de açaí fruto no Estado do Pará: de 1994 a 2009.** *Rev. Ceres*. v.60, n.3, Viçosa May/June. <http://dx.doi.org/10.1590/S0034-737X2013000300004>. 2013.

OLIVEIRA, G., F., ANDRADE, R.C., TRINDADE, M.A.G., ANDRADE, H.M.C., CARVALHO, C.T. **Thermogravimetric and spectroscopic study (TG–DTA/FT–IR) of activated carbon from the renewable biomass source babassu.** *Quím. Nova*, São Paulo , v. 40, n. 3, p. 284-292, 2017.

PAIVA, T. M. N. 101f. 2011. **Remoção de corante têxtil ácido por adsorção utilizando conchas de amêijoas.** Dissertação de Mestrado. 101p. Recife, PE: UFPE, 2011.

PEREIRA, E. N. **Carvão do caroço de açaí (Euterpe oleracea) ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e sua eficiência no tratamento de água para consumo.** Prêmio Jovem Cientista 2013. Moju, PA. 2013.

Política Nacional de Resíduos Sólidos  
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res0186.html>> acesso em: 01 de dez. 2018

RAHMAN, M.; PUDASAINEE, D.; RAJENDER GUPTA, R.. **Review on chemical upgrading of coal: Production processes, potential applications and recent developments.** *Fuel Processing Technology*. v. 158, p. 35–56, 2017.

Revista Abril, 2017. Disponível em <<https://saude.abril.com.br/bem-estar/acai-agora-no-combate-ao-cancer/>> Acesso em 30 de nov. 2018.

RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA, U. F; FARINAS, C. S.; BERTUCCI NETO, V.; LEMO, V. **Produção de Complexos Lignocelulíticos em Substratos Derivados de Resíduos Agroindustriais por Fermentação Semi-sólida.** In: Workshop de biocatálise e biotransformação, 4., 2008, São Carlos. Livro de resumos. São Carlos, SP: Instituto de Química de São Carlos. p. 107. 2008.

RUSSO, V. *et al.* A dynamic intraparticle model for fluid-solid adsorption kinetics. **Computers and Chemical Engineering**, v. 74, p. 66-74, 2015.

RUTHVEN, D.M., 2001. Adsorption, Fundamentals, in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, p. 32. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0104191518212008.a01.pub2>

SAGRI - SECRETARIA DE ESTADO DE AGRICULTURA. Evolução da produção por município 2003 a 2009. Belém, 2012.

SAHAJWALLA, V.; KONG C.H.; CHAUBAL P.C.; VALIA H.S. **Determination of proportions of coal char and coke fines in the off-gas blast furnace samples.** In: IRONMAKING CONFERENCE, 59., Pittsburgh, USA. Warrendale: Iron and Steel Society, p. 305-11. 2000.

SAINI, R. D.; Synthetic Textile Dyes: Constitution, Dying process and Environmental Impacts. **Asian Journal of research in chemistry**, v. 11, n. 1, p. 206-214, 2018.

SCHIMELL, D. **Adsorção dos corantes Reativos Azul 5g e Azul Turquese QG em Carvão Ativado Comercial.** Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** Dissertação em Engenharia Química - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. 93p. 2008.

SCHODERMAYR, D. S. S.; COSTA, A. R. S.; ARAÚJO, F. P.; MELO, L. M. P.; MOTTA SOBRINHO, M. A.; ASSIS FILHO, R. B. **Adsorção do corante azul de metileno (CI 52015) no carvão do endocarpo do açaí ativado termicamente.** 12º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção. Gramado, RS. 2018.

SILVA, F.S. **Efeito dos tamanhos padronizados de retalhos de madeira na melhoria do funcionamento de um gaseificador de biomassa.** Dissertação de Mestrado. PPG em Engenharia Mecânica da UFPB. João Pessoa, PB. 54p. 2017.

SILVA, W. L. L. D.; OLIVEIRA, S. P. D. **Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas.** Scientia Plena, v.8, p.1-9, 2012.

SPAGNOLI, A.A., GIANNAKOUDAKIS, D.A., BASHKOVA, S. **Adsorption of methylene blue on cashew nut Shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters.** Journal Molecular Liquids, v.229, p.465-471, dec. 2016.

TANG, J.; YANG, Z. F.; YI, Y. J. **Enhanced Adsorption of Methyl Orange by Vermiculite Modified by Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB).** Revista Procedia Environmental Sciences, v. 13, p. 2179 - 2187, 2012.

TAVARES, G.S., HOMMA, A.K.O. **Comercialização do açaí no estado do Pará: alguns comentários.** OBSERVATORIO DE LA ECONOMIA LATINOAMERICANA. Revista

Eumednet. Set. 2017. Disponível em  
<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1031486/1/acaipara.pdf>

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. Pure Applied Chemistry, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

TREYBAL, Robert E. **Mass-transfer Operations**. 3ed. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1981.

TUROV, V. V.; GUN'KO, V. M.; LEBODA, R.; BANDOSZ, T. J.; SKUBISZEWSKAZIEBA, J.; PALIJCZUK, D.; TOMASZEWSKI, W.; ZIETEK, S. **Influence of organics on the structure of water adsorbed on activated carbons**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 253, p. 23-34, 2002.

VAZ JUNIOR, S. **As biorrefinarias e o aproveitamento integral do potencial da biomassa**. Canal Bioenergia, Artigo – Embrapa Agroenergia. 29 ago. 2016.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M., **Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed upflow column**. *Journal of Hazardous Materials*, B113: 223, 2004.

YAN, Q., LI, R., TOGHIANI, H., CAI, Z., ZHANG, J. **Synthesis and Characterization of Carbon Nanospheres Obtained by Hydrothermal Carbonization of Wood-derived and Other Saccharides**. *Trends in Renewable Energy*, v. 1, n.2, p.119-128. 2015.

YANG, S. T.; CHEN, S.; CHANG, Y.; CAO, A.; LIU, Y.; WANG, H. **Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide**. *Journal of colloid and interface science*, v. 359, n. 1, p. 24-29, 2011.

YUSO, A. M., IZQUIERDO, T., VALENCIANO, R., RUBIO, B., **Toluene and n-hexane adsorption and recovery behavior on activated carbons derived from almond shell wastes**. *Fuel Processing Technology*. v. 110, p. 1–7. 2013.

ZHU, G.Z.; XIAN-LUN DENG, X.; MIN HOU, M.; KANG SUN, K.; YAN-PING ZHANG, Y.; PING LI, P.; FANG-MIN LIANG, F. **Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues**. *Fuel Processing Technology*. v. 144, p. 255–261. 2016.