

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA
CASCA DE COCO VERDE

José da Luz Teixeira

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, RS

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA
CASCA DE COCO VERDE

José da Luz Teixeira
Engenheiro Mecânico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre, RS

2020

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia no Programa de Pós-Graduação Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora.

Orientadora: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Dr. Claudir Gabriel Kaufman Junior

Dr. Fernando Bonatto

Dr. Pascal Silas Thue

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

“A verdadeira felicidade
está nas coisas mais
simples da vida”

Thomas Cunha

Dedico este trabalho a minha
Mãe Teresa (*in memoriam*),
à minha família, à minha esposa Elisa,
e a todas as pessoas que de alguma
forma contribuíram para a
realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) por me proporcionar a oportunidade de crescimento profissional e pessoal.

Em especial a minha orientadora Dra. Annelise Kopp Alves, pela orientação, atenção, dedicação e oportunidades que me proporcionou no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a minha esposa Elisa, pelo seu amor, cuidado e companheirismo, compreensão em todas as horas, com incentivo incansável.

Aos colegas do curso de pós-graduação e do laboratório LACER pela ajuda e constante troca de experiências durante esse período.

RESUMO

Com ênfase em questões de recuperação ambiental o objetivo principal da presente dissertação foi obter carvão ativo a partir de resíduos de biomassa, em particular da casca de coco da Bahia (*Coccus nucifera*), como forma alternativa para seu reuso, e avaliação da sua atividade adsorptiva para remoção de corante em água. Para tanto, a casca de coco foi seca, moída, pirolisada em atmosfera de argônio em diferentes temperaturas e, então, ativada com ácido fosfórico em diferentes concentrações e tempos. As amostras foram caracterizadas por meios de técnicas como BET, MEV, DSC, FTIR, além de ensaios de adsorção utilizando o corante azul de metileno. Em relação aos efeitos nas características dos carvões obtidos, as diferenças do tempo de ação do ácido e sua concentração foi um dos fatores fundamentais para a obtenção de carvões com elevada adsorção, seguido pela temperatura de pirólise, cujos valores elevados promoveram melhor adsorção de corante. A partir da metodologia proposta, carvões com área superficial específica de até 445,6 m²/g foram obtidos. A absorção do corante azul de metileno em uma solução aquosa 2 ppm foi de 99,9 % após 180 minutos de contato com um dos carvões ativado produzido neste trabalho.

ABSTRACT

With emphasis on environmental issues, the main objective of this dissertation was to obtain active charcoal from biomass residues, in particular from the Bahia coconut shell (*Coccus nucifera*), as an alternative way for its reuse, and evaluation of its adsorptive activity for water dye removal. For that, the coconut shell was dried, ground, pyrolyzed in an argon atmosphere at different temperatures and then activated with phosphoric acid at different concentrations and times. The samples were characterized by means of techniques such as BET, SEM, DSC, FTIR, in addition to adsorption tests using the methylene blue dye. Regarding the effects on the characteristics of the obtained coals, the differences in the time of action of the acid and its concentration was one of the fundamental factors for obtaining coals with high adsorption, followed by the pyrolysis temperature, whose high values promoted better adsorption of the dye molecule. From the proposed methodology, coals with a specific surface area up to 445.6 m²/g were obtained. The absorption of methylene blue dye in a 2 ppm aqueous solution was 99.9% after 180 minutes of contact with one of the activated charcoal produced in this work.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1	Casca de coco	4
3.1.1	Celulose.....	6
3.1.2	Lignina	7
3.1.3	Análise Imediata de Biomassas.....	8
3.2	Carvão ativado.....	9
3.2.1	Processo de produção de carvão ativado.....	10
3.2.2	Métodos de ativação.....	10
3.3	Adsorção	14
3.3.1	Tipos de adsorção.....	14
3.3.2	Cinética	19
3.3.3	Modelos Cinéticos.....	20
3.3.4	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	21
3.3.5	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	22
3.3.6	Cinética de Ordem Geral.....	23
3.3.7	Parâmetros de análise de modelo cinético.....	24
3.3.8	Considerações sobre Cinética de Adsorção.....	25
3.3.9	CORANTES.....	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	MATERIAIS	28
4.2	METODOLOGIA	28
4.3	CARACTERIZAÇÕES.....	30
4.3.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	30
4.3.2	Área Superficial Específica (BET).....	31
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32
4.3.4	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	33
4.3.5	Adsorção de corante.....	34
5	RESULTADO E DISCUSSÃO	36
5.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	36
5.2	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	37
5.3	Área superficial específica (BET).....	41
5.4	Análise morfológica (MEV).....	43
5.5	Adsorção de azul de metileno	49

5.6	Relação de área superficial específica com quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de carvão ativado.....	50
5.7	Cinética de adsorção.....	54
6	CONCLUSÃO	61
7	RECOMENÇÃO DE TRABALHO FUTURO	63
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Artigos publicados entre 2010 e início de 2020 apresentando estudos relacionados à obtenção e caracterização de carvões ativados para adsorção de corantes....	2
Figura 2. Descarte irregular de casca de coco.	5
Figura 3. Ilustração de coqueiro e corte longitudinal de coco verde (Benassi 2006).,.....	5
Figura 4. Estrutura da celulose formada por unidades de glicose (Diniz, 2005).....	6
Figura 5. Estrutura esquemática da lignina (Gusmão, 2011).	7
Figura 6. Ilustração do processo de pirólise e ativação física do precursor (SANTOS, 2012)	13
Figura 7. Etapas da cinética de adsorção (NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2014).....	17
Figura 8. Estrutura química do corante azul de metileno (DOMINGUINI <i>et al.</i> , 2014). ...	26
Figura 9. Estrutura química do corante vermelho Congo. (BAGHA <i>et al.</i> , 2007).....	27
Figura 10. Estrutura química do corante índigo de Carmin (PAVANELLI, 2010).	27
Figura 11. Etapas de produção e caracterização de carvão ativado a partir de casca de coco verde.	28
Figura 12. (a) Cascas de coco <i>in natura</i> e (b) cascas secas e trituradas (c) cascas no centro do reator vertical.....	29
Figura 13 Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.	33
Figura 14. Análise calorimétrica (DSC) de fibras de casca de coco <i>in natura</i>	36
Figura 15. Espectros de FTIR das amostras das fibras de coco <i>in natura</i>	37
Figura 16. Espectros FTIR das amostras de carvões pirolisados.	38
Figura 17. Espectros FTIR das amostras de carvões ativados com ácido fosfórico em diferentes tempos e concentrações.	39
Figura 18. Área superficial específica dos carvões produzidos em 500, 600 e 700 °C pirolisados e ativados com diferentes tempos e concentração de H ₃ PO ₄	42
Figura 19. Imagem obtida com MEV da superfície da casca de coco <i>in natura</i>	43
Figura 20. Imagens obtidas por MEV das superfícies do material pirolisado a 500, 600 e 700 °C.....	45
Figura 21.. Imagens obtidas por MEV das superfícies do material ativado 20% - 12h em diferentes condições.	46
Figura 22.. Imagens obtidas por MEV das superfícies do material ativado 20% - 24h em diferentes condições.	47

Figura 23.. Imagens obtidas por MEV das superfícies do material ativado 85% - 24h em diferentes condições.	48
Figura 24.. Concentração do corante em função do tempo de contato da solução para carvões pirolisados.	49
Figura 25. Concentração relativa do corante em função do tempo de contato com carvões ativados (a) por 12 h em H ₃ PO ₄ 20%; (b). Por 24 h em H ₃ PO ₄ 20% e (c) por 24 h em H ₃ PO ₄ 85%.	52
Figura 26. Quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de carvão ativado (Q _a) em função do tempo de contato com carvões ativados (a) por 12 h em H ₃ PO ₄ 20%; (b). Por 24 h em H ₃ PO ₄ 20% e (c) por 24 h em H ₃ PO ₄ 85%.	53
Figura 27.. Modelo cinético de Ordem Geral para adsorção do corante AM com concentração de 20%, a temperatura constante de 25 °C.	56
Figura 28.. Modelo cinético de Pseudo primeira Ordem para adsorção do corante AM com concentração de 20%, a temperatura constante de 25 °C.	58
Figura 29.. Modelo cinético de Ordem Geral para adsorção do corante AM com concentração de 85%, a temperatura constante de 25 °C.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química de Biomassas in natura	9
Tabela 2. Comparação entre adsorção física e adsorção química (Ruthven, 1984 <i>apud</i> Oliveira, 2013).....	15
Tabela 3. Picos de grupos funcionais de materiais in natura, pirolisados, e ativados em diferentes condições.....	41
Tabela 4. Parâmetro cinético segundo os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo segunda-ordem e ordem geral para ativação com H ₃ PO ₄ com concentração de 20% por 12h.	55
Tabela 5. Parâmetro cinético segundo os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e ordem geral para ativação com H ₃ PO ₄ com concentração de 20% por 24h.	57
Tabela 6. Parâmetro cinético segundo os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e ordem geral para ativação com H ₃ PO ₄ com concentração de 85% por 24h.	59

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

– Mesh

AM – Azul de Metileno

ASTM – *American Society for Testing Materials*

CA – Carvão Ativado

Ceq – Concentrao do adsorvato no equilíbrio

CHNS – Análise elementar: carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre

DTA – Derivada da termogravimétrica

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

KF – Constante de Freundlich

KL – Constante de equilíbrio de Langmuir

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR – Norma Brasileira Registrada

Qeq – Quantidade adsorvida no equilíbrio

qm – Capacidade máxima de adsoro obtida do modelo de Langmuir

R² – Fator de correlao

S_{BET} – rea superficial específica

TGA – Análise termogravimétrica

V – Volume de adsorvato

λ – Comprimento de onda

1 INTRODUÇÃO

A fruta coco verde (*Cocos nucifera*), tem a vantagem de ser utilizado em diversos segmentos dedicados a alimentação e saúde humana, sendo comercializado *in natura* ou vendido para indústrias de alimentos que produzem o leite/água de coco e/ou coco ralado como principais produtos.

Sua casca é um resíduo agrícola com alto potencial de aplicação, mas com poucas ações de reaproveitamento implantadas no Brasil. Embora orgânico, este resíduo é de difícil degradação, sendo o principal problema deste resíduo o descarte inadequado que leva a proliferação de vetores e o impacto visual negativo proveniente de seu descarte irregular.

Uma das formas de reaproveitar essa casca é a produção de CA, onde que o mesmo é uma forma de carbono de grande porosidade que contém microporos, que podem adsorver moléculas, a exemplo de corantes, sem modificação em sua composição química, sendo assim, quimicamente inerte. Os usos mais comuns para esse material são na adsorção de gases (na forma de filtros) e no tratamento de águas residuais. Pode ser obtido a partir da pirólise de materiais carbonosos, como a casca de coco.

Os carvões ativados são utilizados em indústrias têxteis, por exemplo, devido à sua capacidade de remoção dos corantes dos efluentes, em especial aqueles com elevada estabilidade que não são removidos pelos sistemas de tratamento convencionais.

O descarte de forma inadequada de efluentes que se utilizam de corantes, principalmente têxteis, sem tratamentos anteriores nos ambientes aquáticos, podem ocasionar o esgotamento do oxigênio dissolvido de rios e mananciais, tendo como consequência o desequilíbrio do ecossistema no seu todo. A contaminação de corantes nessas águas, dificulta a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, alterando a atividade fotossintética deste meio, resultando em deterioração da qualidade dessa água, diminuindo a solubilidade de oxigênio, e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática deste ambiente, como por exemplo a mortandade de peixes.

A Figura 1 apresenta o resultado de uma pesquisa na base de dados *Science Direct* sobre artigos publicados contendo as palavras-chave “carvão ativado” e “adsorção de corantes” e “casca de coco”, entre os anos de 2010 e 2020 (ainda em publicação). Observa-se grande interesse e crescimento do número de publicações em estudos voltados para

obtenção de carvões ativos, buscando de forma contínua uma melhor eficiência na adsorção de corantes diversos, sendo desenvolvidos em larga escala por diversas instituições em nível mundial.

O aumento de estudos relacionados a essa área cresce de acordo com a conscientização ambiental a exemplo das diretrizes ambientais que são adotadas nos mais diversos países, ligado ao cumprimento de políticas ambientais nos setores fabris, com imposição e cumprimento de normas ISO ambientais, que exige conformidade com leis ambientais e determina que toda a cadeia produtiva se utilize das normas ligadas ao meio ambiente. Somente em 2019 aproximadamente 3700 trabalhos foram publicados na temática de obtenção e caracterização de CA, com relativos interesses voltados à redução de perdas ambientais e/ou econômicas.

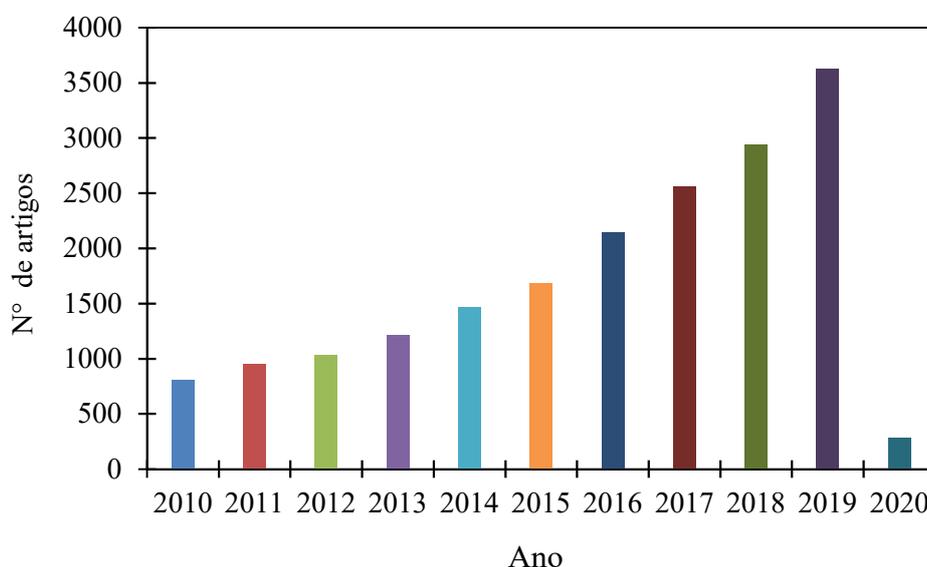


Figura 1. Artigos publicados entre 2010 e início de 2020 apresentando estudos relacionados à obtenção e caracterização de carvões ativados para adsorção de corantes.

Neste contexto, buscou-se a obtenção e avaliação das características de CA a partir de um produto que seria descartado no ambiente, a casca de coco, que se apresentasse ativo na remoção de corantes solúveis em água.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal da dissertação é produzir preparar e caracterizar carvões pirolisados e ativados a partir de resíduos de casca de coco, e utilizar para determinação do potencial de remoção de solução de corante azul de metileno, futuramente utilizando como adsorvente de corantes em escala industrial.

Como objetivos específicos, destaca-se:

- Avaliar a influência da temperatura de pirólise sobre as características físicas e químicas dos produtos pirolisados;
- Utilizar diferentes condições de ativação química nos produtos pirolisados: ácido fosfórico com concentração de 20 e 85 %, tempo de ativação de 12 e 24 h;
- Avaliar a influência das condições de ativação química sobre as características físicas e químicas do produto ativado;
- Avaliar os efeitos da variação dos parâmetros de pirólise e de ativação química sobre a capacidade de adsorção da molécula corante azul de metileno.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Casca de coco

A casca do coco verde (*Cocos nucifera*) é um resíduo com poucas ações de reaproveitamento implantadas no Brasil. Segundo Rosa *et al.* (2001), de 80 a 85 % do peso bruto do coco verde é considerado lixo. Embora orgânico, o resíduo do coco é uma biomassa de difícil degradação e demora mais de oito anos para se decompor completamente (CARRIJO *et al.*, 2002) e, associado à sua constituição de difícil compactação, tem-se como consequência, uma maior ocupação dos aterros no momento do descarte.

Conforme dados da EMBRAPA (2014) 1,9 bilhões de cocos colhidos no Brasil geraram 2,7 milhões de toneladas de resíduos. Embora não existam estatísticas oficiais, a EMBRAPA estima que menos de 2 % destes resíduos foram reciclados.

Entre os anos de 2010 e 2017, em função das adversidades climáticas que provocaram a morte de coqueirais no Nordeste, maior região produtora do país, a produção brasileira de coco caiu 17,6 %, passando a quinto maior produtor mundial de coco, com 2,3 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2019).

Segundo dados da EMBRAPA (2014), 80 % do peso bruto do coco verde ou 1,5 bilhões (em casca) principalmente, representam descarte para o mercado. A grande parte da destinação deste resíduo no Brasil é para aterros sanitários, com cerca de 8,6 milhões de toneladas de casca/ano.

Os resíduos sólidos descartados de maneira inadequada, além de contribuírem para a poluição ambiental, colocam em risco a saúde da população, pois contribuem para a transmissão para animais e insetos de doenças por meio de vetores que encontram nele fonte de alimento, abrigo e condições para seu desenvolvimento. Outro impacto causado pelo descarte inadequado da casca do coco verde é a poluição visual (Figura 2). Segundo (SANTOS, 2015) é considerado “poluição visual” todo efeito danoso resultante dos impactos visuais causados por determinadas ações e atividades, a ponto de prejudicar a saúde, a segurança e o bem-estar da população; criando condições adversas às atividades econômicas e afetar as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente.



Figura 2. Descarte irregular de casca de coco.

O endocarpo de coco da Bahia (Figura 3) é composto por material lignocelulósico (hemicelulose, celulose e lignina), objeto este, de muitos estudos e utilizado como matéria-prima na produção de CA, pois ao ser ativada, sua estrutura se torna altamente porosa, propriedade fundamental para desenvolvimento de bons adsorventes (SMÍSEK e CERNY, 1970).

O teor de lignina é responsável pela elevada dureza e durabilidade do material, importante para evitar que as partículas de CA se rompam (REINOSO, 2004). O endocarpo de coco da Bahia possui cerca de 50% de lignina (SANTOS, 2002). O mesocarpo de *Cocos nucifera* é composto por fibras celulósicas naturais. A fibra de coco maduro é composta principalmente por lignina (41 - 45%) e celulose (36 - 43%) (MOHANTY, 2005).

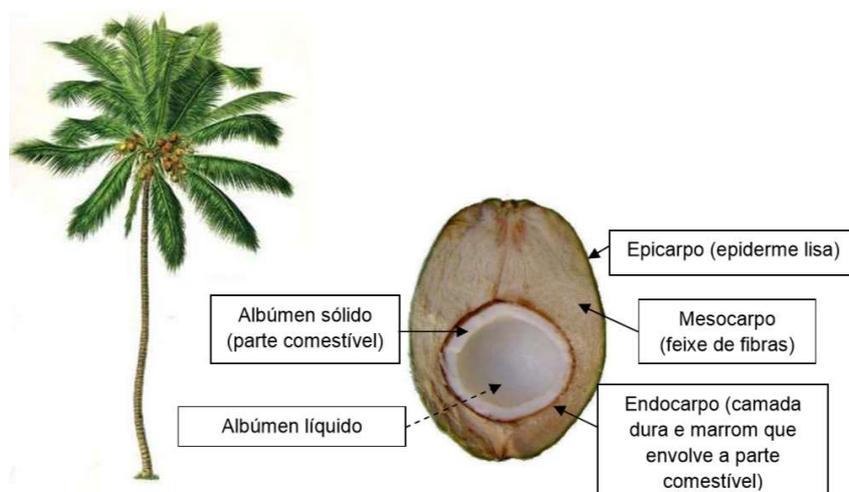


Figura 3. Ilustração de coqueiro e corte longitudinal de coco verde (Benassi 2006).,

3.1.1 Celulose

Celulose é um polissacarídeo encontrado de forma mais abundante na natureza, e nas biomassas (ROWELL *et al*, 2005). Apresenta cadeia linear e alto peso molecular, constituída de um único tipo de monossacarídeo. É o formador da estrutura esquelética da planta, sendo o componente principal da parede celular da fibra (Penedo, 1980). Este polímero formado por unidades de glicose ($C_6H_{12}O_6$) é conectado através de ligações químicas envolvendo átomos de oxigênio (ligação denominada β -glicosídica) (Freitas, 2000) (Figura 4).

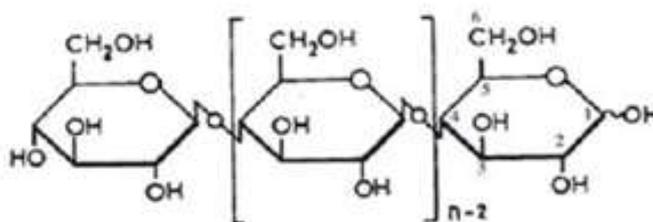


Figura 4. Estrutura da celulose formada por unidades de glicose (Diniz, 2005).

Segundo Penedo, 1980, *apud* Santos, 2008, as cadeias de celulose, nas paredes celulares das plantas são arranjadas compactamente, de modo que suas fibras apresentam regiões nitidamente cristalinas, devido ao elevado número de ligações de hidrogênio que resulta na forte interação entre suas moléculas.

Algumas propriedades da celulose tais como sua hidrofiliçidade, quiralidade, degradabilidade estão relacionadas com sua estrutura molecular. Os grupos hidroxila (primária e secundária) que são abundantes na cadeia polimérica da celulose, conferem alta variabilidade química devido a sua reatividade, formam ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular que promovem um arranjo cristalino altamente regular das cadeias. As microfibrilas são feixes de moléculas de celulose agregadas que em conjunto formam as fibras celulósicas, que conferem à estrutura uma alta resistência à tração e a torna insolúvel na maioria dos solventes (PEREIRA, 2008).

A degradação da celulose na pirólise pode ocorrer através de duas formas: na primeira, ocorre degradação gradual, decomposição e carbonização provocada pelo aquecimento lento à baixa temperatura com longo tempo de permanência da biomassa sob aquecimento, enquanto, na segunda, acontece a volatilização rápida acompanhada pela formação de levoglicosano através de aquecimento rápido e de temperatura elevada.

(Diniz, 2005). Segundo Demirbas (2000), no processo de pirólise, a celulose em condições de temperatura branda (máximo de 350 a 370°C) gera 62 a 72 % de líquido e 10 a 18% de sólido.

3.1.2 Lignina

A lignina é um polímero tridimensional, sendo o segundo maior componente da matéria vegetal com a função de proporcionar rigidez e resistência. O peso molecular das ligninas naturais é supostamente muito alto, mas é impossível determinar com exatidão seu valor devido à inevitável degradação que ocorre quando a lignina é separada da celulose (KARNITZ, 2007). A lignina é formada através da polimerização de três precursores primários, que são os álcoois transconiferílico, álcool trans-simpílico e trans -p - cumárico (Figura 5).



Figura 5. Estrutura esquemática da lignina (Gusmão, 2011).

De acordo com os núcleos aromáticos primários presentes, a lignina pode ser dividida em dois tipos: as guaiacilas que estão presentes nas chamadas madeiras macias (gimnospermas ou coníferas), e as guaiacila-sirigila encontradas nas madeiras duras (angiospermas ou filhosas e dicotiledôneas) e nas gramíneas (monocotiledôneas e angiospermas). As ligninas são moléculas amorfas, altamente complexas, cujo polímero é formado principalmente por unidades aromáticas de fenilpropano, que é considerada uma substância incrustante (ROWELL *et al.*, 2005 *apud* SANTOS, 2008).

A lignina está presente em muitas espécies vegetais, com teores que variam de 15 a 36 %, é considerada uma classe de materiais correlatos, constituída de carbono, hidrogênio e oxigênio, o que faz dela uma importante fonte desses elementos (GLASSER, 1989).

Suas fibras estão presentes nas paredes celulares das plantas, e estão sempre associadas com as hemiceluloses, não só através da interação física como também de ligações covalentes (PHILIPP, 1988).

3.1.3 Análise Imediata de Biomassas

É um ensaio muito utilizado na determinação da composição química de biomassas, onde que através da mesma, pode ser obtido análises como poder calorífico superior (PC) de combustíveis e biomassas.

Neste ensaio que pode ser realizado antes e após seu processamento, são fornecidos os percentuais mássicos dos elementos, carbono “C”, hidrogênio “H”, oxigênio “O”, nitrogênio “N”, enxofre “S”, contidos em amostras de biomassas, a Tabela 1 exibe alguns exemplos da composição de biomassas. Esta análise é realizada seguindo as normas (E775, 777, 778 e 870) (CORTEZ; LORA; 2008 e NOGUEIRA; LORA, 2008 apud KLAUTAU 2008).

Esses resultados mostram também que teores de carbono fixo, são elevados para as biomassas em questão, características que podem influenciar diretamente na qualidade do carvão ativado produzido. Esse teor de carbono fixo ajuda no desenvolvimento dos poros do carvão no processo de pirólise e ativação (HAMZA, et al., 2016; AHMAD & IDRIS, 2014). Portanto matérias-primas com maiores teores de carbono e menores teores de voláteis podem ser consideradas mais aptas para a produção de carvão ativado (CHEN et al., 2015).

Ao se utilizar destes estudos para a produção de carvões ativados é esperado que aumento da temperatura de pirolise seguida de ativação, venha a provocar aumento no teor de carbono e decréscimo de teores de hidrogênio e nitrogênio (JIM et al., 2013). Todas as biomassas possuem elevado teor de carbono e baixos teores de minerais. Carvões que são produzidos com posterior ativação, acabam adquirindo teores de carbono elevados, por vezes dobrando em relação aos valores do material in natura, indicando assim que o carvão ativado que foi produzido, pode possuir área de superfície maior e bons volumes de poros.

Em estudos similares é observado que teores de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre são reduzidos nos carvões ativados, podendo ser atribuído devido à formação e liberação de substâncias voláteis durante a ativação com ácidos, resultando na eliminação desses elementos (CHEN et al., 2015).

Tabela 1. Composição química de Biomassas in natura

TIPO DE BIOMASSA	COMPOSIÇÃO ELEMENTAR %				
	C	H	O	N	S
Pinho	49,29	4,99	44,36	0,06	0,03
Eucalipto	49,00	4,87	43,97	0,30	0,01
Casca de arroz	40,96	4,30	34,86	0,40	0,02
Bagaço de cana	44,80	4,35	39,55	0,38	0,01
Casca de coco	48,23	4,23	33,19	2,98	0,12
Sabugo de milho	46,58	4,87	44,46	0,47	0,01
Ramas de algodão	47,05	4,35	40,97	0,65	0,21

3.2 Carvão ativado

Carvão ativado (CA) é uma forma de carbono com porosidade elevada, que sofreu processamento para aumentar a porosidade interna, de forma a apresentar notáveis propriedades atribuídas à sua área superficial. Pode ser empregado em pó ou granulado, conforme sua aplicação (MORAVIA, 2007). É descrito como material carbonáceo de estrutura porosa, com presença de heteroátomos, principalmente oxigênio, ligados aos átomos de carbono (MACEDO, 2005).

Possuem pequena quantidade de heteroátomos ligados aos átomos de carbono, entre eles: hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio, e também outros compostos, que são originados dos materiais utilizados quando são produzidos ou gerados durante sua fabricação (CLAUDINO, 2003).

Segundo Manguiera, 2014, carvões ativados podem ser produzidos a partir de uma variedade de matérias-primas como madeira, sementes, ossos de animais, petróleo, carvões minerais, plástico, pneus, lignina e materiais betuminosos, turfa (carvão fóssil) e carvão de pedra (brasa) e variados resíduos lignocelulósicos como casca de coco, casca de arroz entre outras biomassas.

O CA tem capacidade seletiva de remover gases, líquidos e impurezas no interior dos seus poros (ALVES, 2007), sendo por isso vastamente utilizado em sistemas de

filtragem. Pode ser utilizado em tratamento de água onde o carvão cumpre a função de adsorvente, retendo em seus poros certos tipos de impurezas como moléculas que alteram a cor, o sabor ou o odor da água. Essas moléculas permanecem fixadas ao CA por forças físicas (LETTERMAN, 1999).

Anualmente em torno de 400.000 toneladas de carvão ativado são produzidas de diversas formas ao redor do mundo, partindo de aproximadamente 1 milhão de toneladas de variados precursores. Na atualidade existem aproximadamente 150 companhias produtoras de CA no mundo, dentre as maiores estão Calgon, Norit, Nuchar, Westvaco e Chemivron (MARSH, 2001; FERNANDES, 2019).

A superfície do carvão pode exibir características ácidas, básicas e/ou neutras, isso depende da presença de grupos funcionais (GE *et al.*, 2015). Na relação do CA com grupos ácidos, ele adsorve preferencialmente materiais básicos, e os carvões com grupos básicos tendem a adsorver materiais ácidos, de forma que a natureza química da superfície do carvão tem importante papel em relação a sua capacidade de adsorção (FENG *et al.*, 2015).

3.2.1 Processo de produção de carvão ativado

Ao produzir CA é constituído basicamente de duas etapas principais: a pirolise da matéria-prima seguida de ativação (BORGES *et al.*, 2003). Onde o material precursor (casca de coco), é pirolisado sob atmosfera inerte em temperatura superior a 200 °C. Trata-se de um pré-tratamento do material, onde são removidos componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄), formando uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorecerá o processo seguinte como a ativação. Nessa etapa, parâmetros importantes tais como a taxa de aquecimento; temperatura final; fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria determinam a qualidade e o rendimento do produto final carbonizado (SCHNEIDER, 2008).

De acordo com Claudino (2003) e Mohan e Pittman (2006), os principais parâmetros que norteiam a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e natureza da matéria-prima.

3.2.2 Métodos de ativação

A ativação, processo subsequente à pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da sua área superficial específica através do aumento da porosidade do carvão. É desejado, nos processos de ativação, o

controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície) de acordo com as configurações necessárias para uma aplicação específica (REINOSO, 2006).

3.2.2.1 Método de Ativação Química

A ativação química, etapa geralmente sequente à pirólise, tem como função principal de alterar características do carvão, com utilização de substâncias químicas oxidantes, resultando mudança na formação dos mesoporos e macroporos, onde esses agentes mais usados são ácido fosfórico, cloreto de zinco e hidróxido de potássio (FOGLER, 1998). Neste modo de ativação, os agentes de ativação, reagem iniciando o rompimento das paredes estruturais nas biomassas. Com degradação mais evidente ao aumentar a proporção de ácido, que é impregnado no material, ao gerar maior exposição dos capilares naturais e dos poros estruturais da biomassa (AHMADPOUR, 1997).

As etapas de pirólise e ativação podem ser realizadas tanto de forma conjunta como separadas. Na forma conjunta o precursor é misturado com agentes de ativação durante a pirólise. Onde que os ativadores químicos são usados em diferentes proporções, atuando de forma a desidratar, influenciando de forma direta a pirólise do precursor, evitando liberação de matéria orgânica volátil através da aromatização do esqueleto do carvão e maior fixação do carbono.

Quando da utilização de ativação de forma separada, faz-se a pirólise da amostra, e logo após é feita a impregnação com o agente escolhido a fim de obter o CA (GUO *et al.*, 2000).

Vantagens do método de ativação após pirolise:

- Maior rendimento.
- Menor perda de agentes oxidantes.
- Simplicidade de ativação, utilização de temperaturas menores de ativação, inclusive para o presente trabalho onde foi utilizada temperatura ambiente.
- Possibilidade de variação de agente de ativação, pós pirolise.

A utilização do método de ativação química, pode apresentar vantagens, como por exemplo de ser conduzido em única etapa pelo emprego de temperaturas mais baixas e tempos de ativação mais curtos, para a obtenção de carvões de elevado rendimento, todavia, pode ser considerado complexo o processo de recuperação e reciclagem de alguns tipos de agentes de ativação, podendo ocorrer geração e possível descarte de líquidos contaminados, com eventual necessidade de tratamento dos efluentes (YANG *et al.*, 2010).

De forma geral, o uso de ativação química, pode gerar carvões com poros maiores, mais apropriados a aplicações em fase líquida (SAI E KRISHNAIAH, 2005).

Muitos estudos relatam o preparo de CA a partir de resíduos de biomassa para aplicação em estudos de adsorção de corantes utilizando a ativação química. A seguir serão destacados alguns desses estudos, mostrando suas respectivas eficiências na busca continua de materiais promissores para produção de CA em grande escala:

Santos e colaboradores prepararam CA a partir da casca de café, utilizando ácido fosfórico como agente de ativação, após a pirólise por 3,5h a 750°C com tempo de contato de 24h. A área superficial específica do CA obtida foi de 417,87 m²/g. Já Soares e colaboradores prepararam CA a partir do bagaço de cana de açúcar utilizando ácido fosfórico a 20% como agente de ativação, utilizando temperatura de pirólise de 700°C e tempo de 3h. A ativação ocorreu em contato com ácido em temperatura ambiente, no período de 2 horas. Foi obtido carvão com área superficial específica de 510,8 m²/g. de outra forma Souza e colaboradores prepararam CA a partir da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis*) visando à remoção de fenol. Ácido fosfórico 85 % foi utilizado como agente de ativação, com tempo de contato de 24 h. A casca foi previamente pirolisada por 2 h utilizando 700°C. Obteve-se um CA com área superficial específica de 464,48 m²/g. Já Costa e colaboradores prepararam CA aproveitando casca de nozes para adsorção de azul de metileno, utilizando como agente de ativação ácido clorídrico. A pirólise ocorreu por 2h a 600°C, seguida de 24 h de ativação em ácido. A área superficial específica do CA assim obtido foi de 427 m²/g.

3.2.2.2 Método de Ativação física

A ativação física consiste na reação do carvão pirolisado com vapores de água ou dióxido de carbono (CO_2) ou uma mistura dos dois em temperaturas acima dos $800\text{ }^\circ\text{C}$, onde uma das vantagens da ativação física sobre a química é a geração em baixos volumes de efluentes líquidos (WU *et al.*, 2005).

Essa ativação pode ser utilizada para melhorar a razão entre espaços e a matriz sólida, aumentando a porosidade dos carvões produzidos. Esse processo se inicia em atmosfera onde o precursor desenvolve boa estrutura porosa, aumentando sua área superficial pela ação de tratamento térmico a temperaturas que variam na faixa de 500 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sob o uso de gás oxidante apropriado, de forma que o gás em contato direto reage com as moléculas do adsorvente oxidando os átomos de carbono, aumentando sua área superficial. Atualmente os gases mais utilizados para este processo são vapor de água, CO_2 ou ar atmosférico, usados individualmente ou combinados (BANSAL *et al.*, 1988). Na figura 6 é exemplificado o processo de pirólise e ativação física.

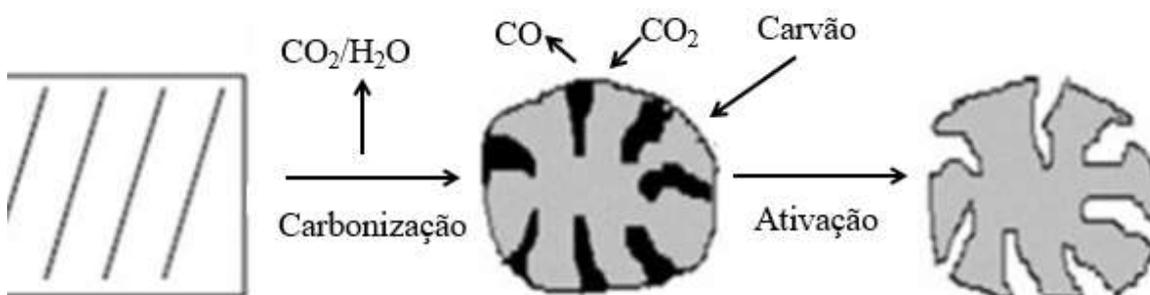


Figura 6. Ilustração do processo de pirólise e ativação física do precursor (SANTOS, 2012)

De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poros tipo fenda bastante fina, tornando os carvões obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção em fase gasosa, (SAI E KRISHNAIAH, 2005).

Por sua vez Ferreira e colaboradores prepararam carvão pirolisado a partir de biomassas como resíduo de noz pecan, castanha do pará e do resíduo de MDF para aplicação como adsorvente na remoção de corantes catiônicos e aniônicos. Na produção do carvão foi utilizando temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$, com tempo de 30 minutos, utilizando fluxo de nitrogênio. Os carvões obtidos a partir da castanha do pará, noz pecan e resíduo de MDF tiveram área superficial específica de $306\text{ m}^2/\text{g}$; $480\text{ m}^2/\text{g}$ e; $262\text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente.

Em outro estudo Nobre e colaboradores prepararam carvão pirolisado a partir de resíduo madeireiro da região Amazônica, onde foi produzindo carvão pirolisado com fluxo de CO₂, utilizando temperatura de 850 °C, com tempo de 60min. Foi obtida uma área superficial específica de 564,9 m²/g. Entretanto Martins e colaboradores prepararam carvão pirolisado a partir de serragem de eucalipto utilizando temperatura de pirolise de 500 °C, com fluxo de nitrogênio, com tempo de 50 min. Foi obtido carvão com área superficial específica de 137 m²/g.

3.3 Adsorção

A adsorção pode ser considerada um fenômeno de superfície que decorre da aderência de moléculas de um componente presente em fase fluida (líquida ou gasosa) que fica sobre a superfície de um sólido. Adsorvente é o material que irá adsorver um composto (adsorbato) (COELHO, 2014).

A relação fundamental para a ocorrência do processo de adsorção é a área superficial total disponível do adsorvente, de forma que quanto maior sua área superficial, mais favorável será a adsorção (RAULINO, 2014).

A adsorção usualmente é utilizada na remoção de compostos orgânicos como corantes, pesticidas e herbicidas, além de metais pesados, presentes nos mais variados tipos de efluentes, quando a remoção é dificultada ou impossibilidade de ser realizada por processos de tratamentos convencionais (TOLEDO *et al.*, 2005).

3.3.1 Tipos de adsorção

Dependendo da força de adsorção, ou seja, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). (CIOLA, 1981 *apud* COUTO, 2009). A reatividade da superfície, a natureza do adsorbato e a temperatura, entre outros fatores, determinam o tipo de adsorção que vai ocorrer quando um dado adsorbato entra em contato com a superfície de um adsorvente.

A adsorção física envolve forças relativamente fracas que incluem as forças de van der Waals e o calor de adsorção relativamente baixo. Esta adsorção é inespecífica e ocorre entre qualquer sistema adsorbato/adsorvente, enquanto a quimissorção é mais específica.

Na adsorção química ocorre uma troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, caracterizando ligações iônicas ou covalentes (COELHO *et al.*, 2014; OLIVEIRA, 2008), ocasionando a formação de uma única camada sobre a superfície sólida com ligações permanentes (ATKINS, 1999). Por envolver forças de natureza química, a adsorção química não é reversível espontaneamente, sendo necessário modificar consideravelmente a temperatura ou pressão do sistema para provocar a dessorção.

Sendo adsorção química uma propriedade superficial altamente específica, somente ocorre a adsorção das moléculas capazes de se ligar ao sítio ativo presente no material adsorvente (SCHIFFINO, 2005). De acordo com Fernandes (2008), o processo de adsorção depende de vários fatores, os quais incluem a natureza do adsorvente, do adsorvato e as condições de adsorção.

Uma comparação entre as características da fisissorção e da quimissorção estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Comparação entre adsorção física e adsorção química (Ruthven, 1984 *apud* Oliveira, 2013).

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons. Pode ocorrer polarização do adsorvato.	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente.

Pode-se citar alguns parâmetros que diferenciam os dois tipos de adsorção:

- Calor de adsorção: na adsorção física o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza do calor de condensação do adsorbato (alguns kJ/mol), enquanto que na adsorção química é muito maior e de valor equivalente a energia de uma ligação química (dezenas a centenas de kJ/mol).
- Intervalo de temperatura da adsorção: a adsorção física só ocorre até uma temperatura máxima, igual à temperatura de ebulição do adsorbato, enquanto que a adsorção química pode ocorrer a temperaturas superiores a esta.
- Energia de ativação: a adsorção física é muito rápida, independe da temperatura e não requer energia de ativação. Já na adsorção química, a velocidade do processo varia com a temperatura.
- Especificidade do processo: a adsorção química é específica enquanto que a adsorção física não é específica.
- Número de camadas adsorvidas: a adsorção química é monomolecular, enquanto que a adsorção física é multimolecular.

A capacidade de adsorção dos adsorventes é função da concentração e da temperatura. Quando em um processo a capacidade de adsorção varia com a concentração em temperatura constante, é possível a obtenção de curvas denominadas isotermas de adsorção (CLAUDINO, 2003). Assim, a capacidade de adsorção de um material pode ser avaliada quantitativamente por meio destas isotermas, que indicam a relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração do adsorbato em uma determinada temperatura (LOPES *et al.*, 2003; PEREIRA, 2010).

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo (NASCIMENTO *et al.*, 2014). De acordo com Fernandes (2005 *apud* Zogorsky *et al.*, 1976), é um processo que depende de características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema experimental, de forma que a cinética de adsorção pode ser conduzida por uma sequência de etapas (Figura 7):

- (i) Transferência de moléculas do fluido para a superfície externa da partícula adsorvente;
- (ii) Movimento das moléculas do fluido para o interior dos poros;
- (iii) Adsorção nos sítios superficiais internos dos poros da partícula.

O início do processo de adsorção pode ser influenciado pela concentração do fluido e por sua agitação. Em contrapartida a segunda etapa é considerada determinante para o processo, pois depende da natureza das moléculas do fluido (SUN e XU, 1997).

Variados fatores como temperatura, pH, força iônica, agitação, concentração inicial do adsorvato, distribuição do tamanho dos poros e tamanho das partículas, podem de certa forma afetar a velocidade de adsorção. Em seu início a cinética de adsorção é mais rápida, pois ocorre na superfície externa do adsorvente, e ela se torna mais lenta conforme ocorre na superfície interna do adsorvente (FERNANDES, 2005). De acordo com Ezzeddine *et al.* (2016), existe a necessidade de se identificar o passo limitante que determina a taxa global do processo de adsorção.

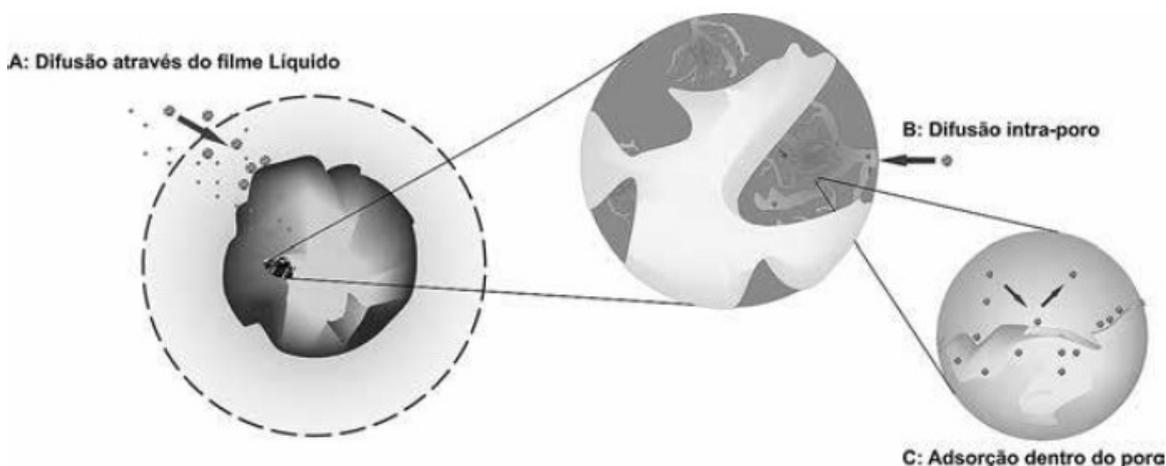


Figura 7. Etapas da cinética de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Santos e colaboradores estudaram a obtenção de CA de forma química a partir da casca de café, utilizando ácido fosfórico como agente de ativação, temperaturas de 450; 600; 750 °C, com tempos de ativação de 1,5; 2,5; 3,5 h. Nos testes de adsorção 30 mg dos materiais adsorventes foram colocados em contato com 30 mL das soluções aquosas de azul de metileno, nas concentrações de 25, 50, 100, 250 e 500 mg. L⁻¹, permanecendo em

agitação por um período de 24 horas, à temperatura ambiente. Os autores concluíram que o melhor adsorvente produzido foi CA com ácido fosfórico, após pirólise a 750 °C com duração de 3,5 h, cuja área superficial específica foi de 417,87 m²/g.

Em outro trabalho Caliman e colaboradores estudaram a obtenção de CA a partir palha de milho, com posterior utilização para remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos. O material *in natura* foi pirolisado a 400 °C durante 30 minutos com posterior ativação. Para ativação, 10g do pirolisado foram colocadas em contato com solução de cloreto de zinco a temperatura ambiente, no período de 24 horas. Analisaram o efeito da massa do carvão e do pH do sistema com intuito de verificar a porcentagem de remoção do corante em 60 minutos. Concluíram que o melhor resultado foi aquele utilizando 0,75 g de CA em pH 10. Nestas condições houve uma remoção de 48,6 % do corante azul de metileno. De outra forma Bugiereck e colaboradores, prepararam e estudaram a obtenção de CA a partir da casca de banana, preparando o adsorvente por duas rotas distintas: carbonização por 2 horas a 400 ou 600 °C, seguido de ativação química, com uma solução aquosa de ácido fosfórico 1:1, com tempo de 1h. O adsorvente apresentou as melhores características superficiais quando o processo de ativação ocorreu após carbonização a 600 °C, com remoção de 98 % do corante em 20 min.

Já Inam *et al.* (2016), também tiveram o intuito de produzir CA a partir da casca de banana, pirolisando às por 4 h em temperaturas de 300 °C, e subsequente ativação. As áreas superficiais específicas analisadas foram: carvão somente pirolisado: 177 m²/g e CA: 297 m²/g. Todavia Pratibha R. *et al.* (2017) produziram CA a partir da casca de coco, estes carvões foram produzidos e ativados com impregnação em ácido fosfórico, cloreto de cálcio, cloreto de zinco, hidróxido de cálcio ácido fosfórico e ácido sulfídrico. Com período de 24 h. onde foi testado a remoção de enxofre do combustível diesel. Em relação a determinação de áreas superficiais específicas para adsorção: o melhor material, produzido e que obteve melhores resultados aos ensaios de adsorção foi o carvão produzido e ativado com ácido sulfídrico, obtendo área superficial de 435,1m²/g, utilizando temperaturas de pirólise de 800 °C com tempo de 10 min. Em outro estudo Dipa Das, et al. (2015) produziram CA a partir da casca de coco, este carvão foi produzido ativando com impregnação em ácido: cloreto de zinco no período de 24 h. onde o corante AM foi utilizado para os ensaios de adsorção, desta forma foram obtidos bons resultados atingindo condição de equilíbrio com 90% de adsorção do corante no tempo máximo de 10hs .O carvão produzido, obteve área superficial de 996 m²/g, utilizando temperaturas de pirólise de 650 °C com tempo de 10 min. Foi observado neste estudo que uma maior dosagem do

material produzido, maior era a adsorção do corante em estudo. Já Sayed *et al.* (2014) produziram CA a partir da espiga de milho. Os carvões foram ativados com impregnação em ácido fosfórico com período de 24 h. O corante azul de metileno foi utilizado para os ensaios de adsorção. Suas respectivas áreas superficiais específicas foram de 700, 633 e 600 m²/g, com a utilização de temperaturas de pirólise de 400, 500 e 600 °C com tempo de 1 h, respectivamente. Neste estudo foi observado um decréscimo da adsorção com o aumento da concentração de ácido, indicando que o simples acréscimo, sem controle, de ácido pode causar danos aos carvões. Em relação à cinética de adsorção, o tempo de contato entre adsorvente e agentes de ativação foi um dos parâmetros mais importantes. De outra forma Charola *et al.* (2018), obtiveram CA a partir de flores de algodão, sendo pirolisando por 90 min utilizando temperaturas entre 500 e 700 °C e subsequente ativação com hidróxido de potássio pelo período de 24 h. Os ensaios de adsorção foram realizados com o corante Laranja R084. Os autores relatam resultados de área superficial específica em torno de 1058 m²/g.

3.3.2 Cinética

Na cinética, estudos de equilíbrio de adsorção são importantes para determinar a eficácia da adsorção, de forma a ser útil estudar o tipo de mecanismo para o processo de adsorção, pois tem a proposta de analisar e investigar o mecanismo de adsorção e quais são as sequencias de controle do processo, e que incluem transferência de massa e reações químicas, se forem estas utilizadas, os desenvolvimentos de modelos cinéticos são utilizados para testar os dados experimentais. (Ho e MacKay, 1998; Ho e MacKay, 1999; Azizian, 2004; Febrianto et. al, 2009).

Em estudos e pesquisas onde se utilizam se de tratamento de corantes como AM, é de grande importância o estudo cinético, onde que o mesmo é utilizado para controle da eficiência do processo, de forma, a ser possível definir o tempo de equilíbrio e a velocidade com que ocorre o processo de adsorção, assim é necessário o desenvolvimento de modelos que possam descrever e prever o comportamento dos processos que são estudados.

Parâmetros cinéticos trazem informação que são referência para a seleção das boas condições, de uma futura aplicação do processo de remoção de corantes como AM, em

escala industrial, estas informações cinéticas que são fornecidas durante pesquisas e estudos, permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade, que está diretamente relacionada com as interações adsorvente/adsorbato, e que pode ser em parte caracterizada pela energia de ativação do processo, e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade. É compreendido que calcular e entender os parâmetros cinéticos, é de valiosa importância em processos de adsorção, permitindo calcular a velocidade de adsorção, além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, quantidade adsorvida e o tempo de residência do adsorbato na interface sólido-líquido (Ho e MacKay, 1999; Azizian, 2004, Scheer 2002).

Em determinadas equações de forma única, muitas vezes utilizam taxas satisfatória, mas não fornece todas as informações necessárias para elucidar o mecanismo. No entanto, parâmetros cinéticos calculados, podem ser de grande valor prático e tecnológico no que se refere ao tempo e quantidade de material consumido em experimentos. Onde é necessário conhecer a taxa de adsorção para avaliar a capacidade de um adsorvente. Considerando também que dados termodinâmicos somente obtém informações sobre o estado final de um sistema, assim é de interesse para muitos aspectos da química de superfície, o entendimento desde os mecanismos de adsorção/dessorção até situações com problemas mais práticos como catálise, corrosão e remoção de poluentes de soluções. Para isso, foram sugeridos diversos modelos cinéticos, onde os mais empregados são os apresentados a seguir.

3.3.3 Modelos Cinéticos

A adsorção de um soluto é um fenômeno cuja cinética é frequentemente complexa (HAMDAOUI, 2007). O mecanismo de adsorção depende das características físicas e/ou químicas do adsorvente, bem como do processo de transporte de massa (MOHANTY *et al.*, 2005).

As expressões de velocidade de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda ordem em sistemas sólido/líquido foram inicialmente descritas com base na capacidade de adsorção de íons metálicos divalentes onde se utilizaram de turfas como adsorventes (HO,1995). Entretanto, esses modelos têm sido aplicados com relevância na adsorção de íons metálicos, corantes, herbicidas, óleos e substâncias orgânicas a partir de soluções aquosas.

3.3.4 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação Langergren é o exemplo mais antigo conhecido para descrever a taxa de adsorção em sistemas líquidos. O modelo assume que a taxa de variação de captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (SHAWABKEH *et al.*, 2002).

A reação de pseudo-primeira ordem está apresentada na equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde:

k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade da pseudo-primeira ordem;

q_e (mg/g) é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio;

q_r (mg/g) é a quantidade de metal adsorvido em um determinado tempo e;

t (min) é o tempo.

Integrando a equação 1, com condições iniciais de $q_t = 0$ e $t = 0$ e $q_r = q_t$ e $t = t$, obtendo-se a equação 2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (2)$$

Onde q_e e q_t são, respectivamente, os valores da quantidade adsorvida por unidade de massa em equilíbrio e, a qualquer momento t .

Os valores de k_1 podem ser obtidos a partir da inclinação da curva linear de $\ln(q_e - q_t)$ *versus* t . É necessário saber o valor de q_e para o cálculo dos dados experimentais. Determinar com precisão q_e é uma tarefa difícil, porque em muitas interações adsorvato adsorvente, a quimissorção torna-se muito lenta com o decorrer do tempo e é difícil verificar se o equilíbrio é alcançado ou não. Em tais casos, uma aproximação deve ser feita sobre o q_e introduzindo um elemento de incerteza nos cálculos. É possível que a quantidade adsorvida mesmo depois de um longo tempo de interação (considerando como equivalente de equilíbrio) ainda é sensivelmente menor do que a quantidade real de equilíbrio (SEN GRUPTA *et al.*, 2011).

O valor de k_1 depende da concentração inicial do adsorvato que varia de um sistema para outro, ele geralmente diminui com o aumento inicial da concentração de adsorbato.

Ao considerar a influência do pH e da temperatura sobre o valor de k_1 , a estimativa é que a taxa de adsorção não pode ser calculada apenas quando os dados de equilíbrio estão à disposição (SEN GRUPTA *et al.*, 2011).

Além disso, na maioria dos casos a equação de primeira ordem de Langergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e geralmente é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (PINO, 2005).

3.3.5 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção do solvente. Ao contrário de outros modelos, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (PINO, 2005).

A cinética de pseudo-segunda ordem pode ser calculada a partir da equação 3

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t) \quad (3)$$

Onde:

k_2 (min^{-1}) é a constante de velocidade da pseudo-segunda ordem;

q_e (mg/g) é a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio;

q_t (mg/g) é a quantidade de metal adsorvida em um determinado tempo e;

t (min) é o tempo.

Separando as variáveis de integração e integrando a equação 3 nas condições iniciais de $q_t = 0$ e $t = 0$ e $q_r = q_t$ e $t = t$, tem-se a equação 4

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} \quad (4)$$

A equação de pseudo-segunda ordem também tem sido interpretada como um tipo especial de cinética de Langmuir. Nesta linha de raciocínio assume-se que a concentração de adsorvato é constante no tempo e que o número total de sítios de ligação depende da quantidade de adsorvato adsorvido em equilíbrio. Uma das vantagens da equação de pseudo-segunda ordem para estimativa de valores de q_e é a sua pequena sensibilidade à influência dos erros aleatórios experimentais (SEN GRUPTA *et al.*, 2011).

3.3.6 Cinética de Ordem Geral

Modelo cinético de ordem geral, assume que a etapa determinante do processo de adsorção é a etapa utilizada na superfície do adsorvente, sendo assim, esse modelo é centralizado na concentração de adsorvato na solução e na mudança de número efetivos de sítios ativos do adsorvente (BAZZO et al., 2016), é usado para estabelecer uma equação de lei geral para a taxa de adsorção, onde que o processo de adsorção é assumido como a etapa determinante (lenta) da taxa de adsorção. Sendo assim, foca-se na concentração de adsorvato na solução e na mudança de números efetivos de sítios ativos na superfície do adsorvente durante o processo de adsorção (SHAWABKEH & TUTUNJI, 2003).

Aplicando a lei da velocidade de reação na equação 5, pode-se obter a expressão da taxa de adsorção.

$$\frac{dq}{dt} = k_N (q_e - q_t)^n \quad (5)$$

Onde k_N é a constante da taxa de adsorção ($h^{-1}(g.mg^{-1})^{n-1}$); n é a ordem da adsorção com relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg. g^{-1}$) e q_t é a quantidade adsorvida a qualquer tempo t ($mg. g^{-1}$). Teoricamente, o expoente n na Equação 6 pode ser um valor inteiro ou um número fracionário.

O número de sítios ativos (θ_t) disponíveis na superfície do adsorvente pode ser definido pela Equação 6.

$$\theta_t = 1 - \frac{q_t}{q_e} \quad (6)$$

A Equação 7 descreve a taxa de adsorção em função da variável θ_t .

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -K\theta_t^n \quad (7)$$

Onde por definição k pode ser definido pela Equação 8.

$$k = k_N (q_e)^{n-1} \quad (8)$$

Para um adsorvente puro $\theta_t = 1$, tendendo a diminuir durante o processo de adsorção. Quando o processo de sorção atinge o equilíbrio, θ_t tende a um valor fixo. Se ocorrer a saturação do sorvente, $\theta_t = 0$.

Integrando a Equação 8, leva a equação 9:

$$\int_1^\theta \frac{d\theta t}{\theta^n} = -k \int_0^t dt \quad (9)$$

Levando a Equação 10

$$\frac{1}{1-n} (K\theta \frac{1-n}{t} - 1) = Kt \quad (10)$$

Rearranjando tem-se a Equação 11

$$\theta t = (1 - k(1 - n).t)^{1/1-n} \quad (11)$$

Aplicando-se as equações 10 e 11 inicial, obtém-se Equação 12:

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{(K_n(q_e)^{n-1}.t^{(n-1)+1})^{1/1-n}} \quad (12)$$

Onde a equação 12 é a equação cinética de ordem geral que é válida para $n \neq 1$ (ALENCAR, et al., 2012).

3.3.7 Parâmetros de análise de modelo cinético

De acordo com Lima (2015) para a escolha de modelo cinéticos, usados em estudos de adsorção e adequação a comportamento experimental, são utilizados os seguintes critérios de análise: menores valores da função erro, e os valores mais próximos da unidade do coeficiente de determinação (R^2). Onde que a função erro avalia as diferenças associadas entre cada ponto experimental e os pontos ajustados pela equação que rege o modelo (CALVETE et al., 2009). Pequenos valores da função erro sugerem um bom ajuste do modelo. No mesmo sentido, o valor de R^2 também mede as diferenças associadas entre cada ponto experimental, e o valor médio obtido de todos os pontos da curva. Portanto na análise de modelos cinéticos, é tido como eficaz se o coeficiente de correlação da reta R^2 , que possua valores mais próximo de 1, representando então que o ajuste dos dados foi válido (FONTANA, 2016).

3.3.8 Considerações sobre Cinética de Adsorção

A cinética de alguns processos de adsorção de poluentes, assim como do presente estudo, é objeto de muita pesquisa e investigação nos últimos anos. A grande maioria dos processos, se ajusta ao modelo de pseudo-primeiro ordem, enquanto outros se ajustam aos modelos de pseudo-segundo ordem.

Conforme parágrafos anteriores a aplicabilidade dos modelos cinéticos é feita através da análise gráfica e a avaliação de dados, por análise do coeficiente de correlação da reta (R^2), que deve ter valor próximo a 1 para que o ajuste dos dados para determinado modelo cinético seja satisfatório, estudos disponíveis na literatura mostram que muitos modelos promovem uma explicação simples e satisfatória para o processo global de adsorção.

No entanto, em muitos casos, isso não é possível e os gráficos são multilíneares, para resolver esse problema, é comum segmentar o gráfico em duas ou mais linhas retas e sugerir que o mecanismo de adsorção seja controlado por cada linha reta. Embora esse recurso possa ajudar a entender o mecanismo de adsorção até certo ponto, o significado de tal prática de aproximação ainda esteja bastante limitado. Uma indicação da multilinearidade é o fato das constantes nos modelos cinéticos não serem invariáveis. Elas podem variar com o tempo ou mais especificamente com a concentração da fase sólida (Ho e MacKay, 1998, Yang 2005).

3.3.9 CORANTES

O primeiro corante sintético, mauveína, foi descoberto por um químico inglês chamado Willian Henry Perkin em 1856. Após a descoberta foi dado o início da produção em escala industrial de índigo, através de rota sintética utilizando-se a anilina de Perkin (mauveína) como seu precursor (HUNGER 2003).

Em sua maioria, os corantes são destinados à indústria têxtil, indústrias coureiro calçadista, papel e celulose, indústrias alimentícias, cosméticos, tintas e plásticos (GUARATINI & ZANONI 2000).

Abaixo alguns dos corantes que são utilizados em estudos de adsorção:

Azul de Metileno

O corante azul de metileno (AM) foi descoberto por Heinrich Caro em 1876, ganhando destaque importante como corante bacteriológico, e no ramo da biologia e química. É um composto químico aromático heterocíclico, do tipo básico, catiônico, com número de classificação CI 52015 (Figura 8). Sua fórmula química é expressa por $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$ com massa molar $319,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

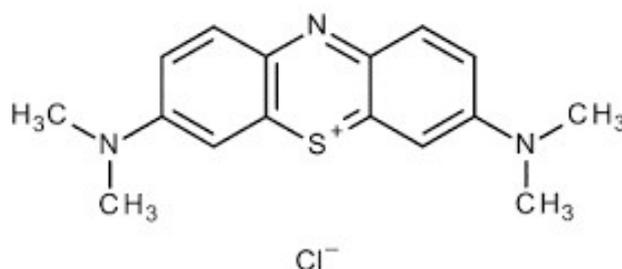


Figura 8. Estrutura química do corante azul de metileno (DOMINGUINI *et al.*, 2014).

Azul de metileno é um corante catiônico muito usado em ensaios de adsorção, além de possuir aplicações médicas como terapia antimicrobiana e fototerapia. Não é tratado como um corante perigoso, mas em grandes doses ou a exposição em longo prazo pode causar vômitos, náuseas, diarreias, hipertensão e irritação (PATHANIA *et al.*, 2017; EZZEDDINE *et al.*, 2016).

Segundo estudos realizados por Leal *et al.*, 2012, a adsorção de azul de metileno é influenciada por parâmetros como tempo de contato, concentração, pH e temperatura. Em relação ao pH, é importante ressaltar que por possuir caráter catiônico, pH baixo poderá levar a uma competição entre os íons H^+ em solução e suas moléculas diminuindo a eficiência.

Segundo Aygun *et al.* (2003), o corante azul de metileno é um dos compostos mais utilizados em teste de adsorção porque é considerado um composto modelo para o estudo da remoção de contaminantes orgânicos de soluções aquosas. Em relação aos riscos ambientais, se o azul de metileno for lançado em lagos ou em rios sem tratamento adequado, pode gerar alterações na atividade fotossintética, pois de certa forma impede a

passagem de radiação solar. Dessa forma, provoca modificações na biota aquática e causa toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (HONORATO *et al.*, 2015).

Vermelho Congo

O corante Vermelho do Congo ou Vermelho Congo, (Figura 9), é um corante aniônico, solúvel em água, apresenta alta toxicidade, pode ser cancerígeno e mutagênico, sua molécula apresenta grupamento diazo, responsável por facilitar a deslocalização dos elétrons na molécula, e anéis aromáticos com os substituintes amino e sulfonato sódico (QUÍMICA NOVA INTERATIVA, 2015).

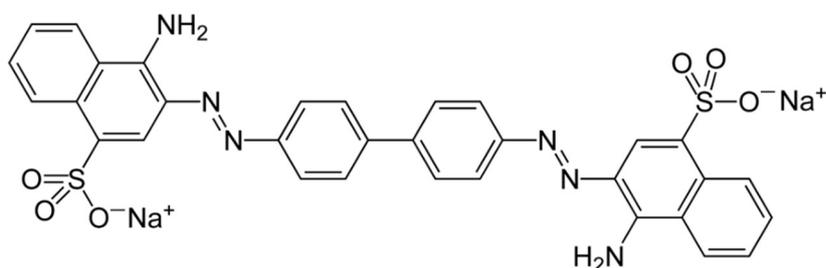


Figura 9. Estrutura química do corante vermelho Congo. (BAGHA *et al.*, 2007)

Índigo Carmim

O corante índigo (Figura 10). É um sal sódico do ácido 5,5-indigodisulfônico, diferentemente do azul de metileno, esse corante é aniônico. (SALGADO *et al.* 2009).

Os corantes indigoides são os de maior uso na indústria têxtil, com aplicações também na indústria de papel e celulose e indústria alimentícia. Possuem uma estrutura molecular complexa, o que os tornam mais estáveis quimicamente e mais resistentes aos processos de biodegradação e de remoção mais comumente utilizados para tratamento de efluentes. O corante índigo carmin é o único corante desta classe permitido no Brasil (PAVANELLI, 2010).

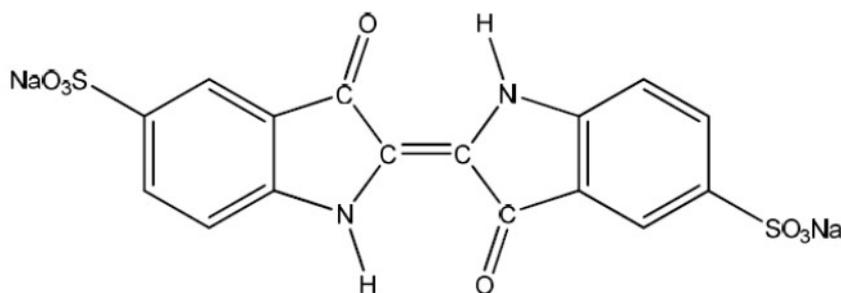


Figura 10. Estrutura química do corante índigo de Carmin (PAVANELLI, 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para a produção dos carvões, por pirólise e ativação, foi feita a coleta de materiais que seriam empregados no estudo a partir do material para descarte de bancas comerciais de venda de água de coco verde *in natura*, em Porto Alegre, Rio Grande do Sul, descartando as frutas em avançado estado de decomposição.

Os reagentes químicos utilizados nos experimentos deste trabalho foram de grau analítico (P.A). Em todas as experiências e na preparação das soluções utilizou-se água deionizada, com condutividade menor que $10 \mu\text{S}/\text{cm}^2$. Utilizou-se ácido fosfórico (H_3PO_4 , Synth) com concentração de 20% e 85% para ativação e, azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, Sigma-Aldrich) como corante modelo para os ensaios de adsorção. Argônio seco (99%, Air Liquide) foi utilizado como fluxo gasoso durante a etapa de pirólise.

4.2 METODOLOGIA

Na Figura 11 é apresentado o fluxograma das etapas deste trabalho desde o início dos procedimentos com a coleta da biomassa, passando por tratamentos de pirólise e ativação, e os ensaios de caracterização física e química do material sintetizado e a avaliação da capacidade de adsorção de corante.

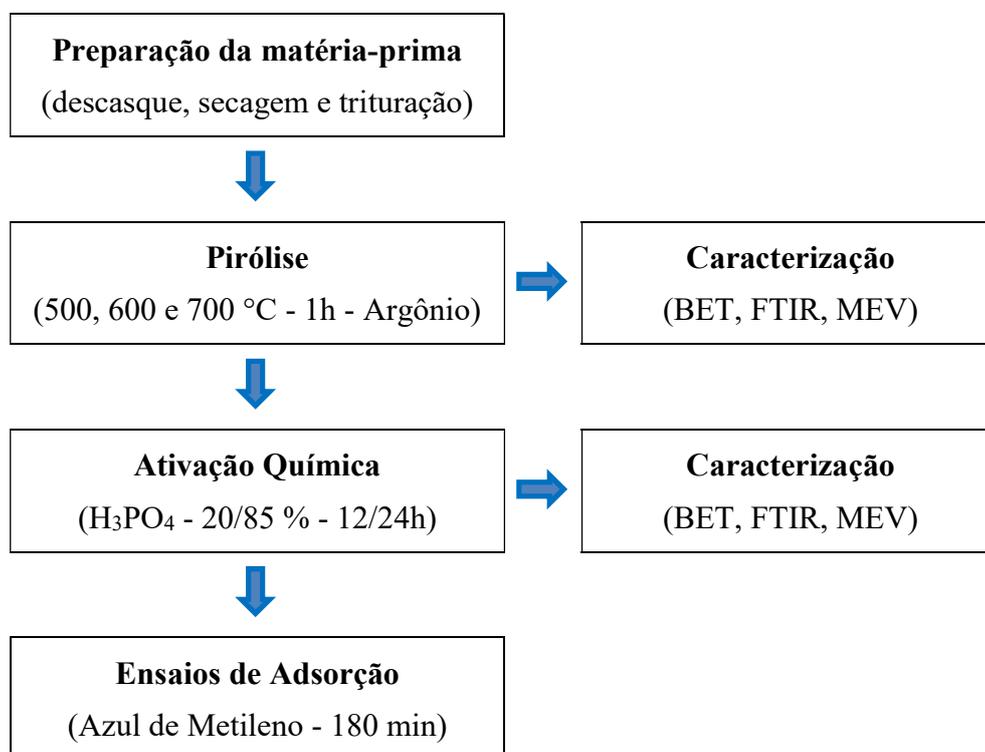


Figura 11. Etapas de produção e caracterização de carvão ativado a partir de casca de coco verde.

Após a coleta, as frutas foram descascadas e partidas em variados tamanhos e formas (Figura 12a). O material foi colocado em estufa a 110 °C por 24 h. A casca seca foi então triturada com a utilização de moinho de facas, até granulometria de 1 a 3 mm (Figura 12b).



Figura 12. (a) Cascas de coco *in natura* e (b) cascas secas e trituradas (c) cascas no centro do reator vertical.

Para o processo de pirólise, 1 g da casca de coco seca e moída foi colocado no centro de um reator de vertical de quartzo, sobre um suporte de lã de vidro, acoplado a um forno mufla (Sanchis).

Primeiramente foi realizada a purga do sistema, e assim esse processo funciona da seguinte forma, mangueira para passagem de gás é acoplada na parte superior deste tubo, (Figura 12c), para que seja feita essa passagem dos gases que se inicia pelo seu topo e sai

pela parte inferior do mesmo, e assim nesta sequência do processo onde que com a amostra inserida no reator, através da passagem de argônio por 30 minutos a temperatura ambiente, sem mudar nada, Após este período, iniciou-se a etapa de pirólise, com forno programado foi utilizado uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com vazão constante de argônio (50, mL/min), até se atingir a temperatura estipulada de 500, 600 ou 700 °C, mantendo-se nesta temperatura por 1 h. Após o resfriamento natural e sem interferência externa, do forno até a temperatura ambiente, ainda com fluxo de argônio, as amostras foram coletadas, cominuídas manualmente com graal e pistilo de porcelana e, então, armazenadas para posterior caracterização.

A etapa de ativação química foi feita de três maneiras distintas, todas utilizando H₃PO₄ em temperatura ambiente. A primeira ativação química foi realizada deixando em contato 1 g do material pirolisado com 40 mL de H₃PO₄ concentrado (85%) por 12 h. Em seguida, foi realizada filtração a vácuo e o material sólido foi lavado com água deionizada de forma abundante em temperatura ambiente para eliminar o excesso do ácido. Após a lavagem, o CA foi seco em estufa a 50 °C por 12 h e armazenado. As outras ativações seguiram a mesma metodologia descrita, variando-se o tempo de ativação e a concentração do H₃PO₄, totalizando as seguintes condições:

- Ativação com ácido com concentração 20 % por 12 h;
- Ativação com ácido com concentração 85 % por 12 h;
- Ativação com ácido com concentração 85 % por 24 h.

4.3 CARACTERIZAÇÕES

4.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que consiste em medir a diferença de energia fornecida entre a amostra e um material de que serve de referência (inerte) enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura, de maneira que em conjunto a amostra e a referência sejam aquecidas simultaneamente. A calorimetria exploratória diferencial é usada para exploração de transformações físicas e químicas em materiais (Haines, 1995; Hatakeyama e Quinn, 1994).

Neste trabalho, utilizou-se um aparelho de análise calorimétrica por DSC da marca Shimadzu (Pegasus 404). Analisou-se em cadinho de platina com tampa 10 mg de amostra

e, como referência, utilizou-se um cadinho de platina com tampa, idêntico e vazio. Utilizou-se atmosfera de nitrogênio (20 mL/min) e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.3.2 Área Superficial Específica (BET)

Técnica convencionalmente empregada para a determinação da área superficial específica, análise que é baseada na adsorção gasosa, sendo o gás nitrogênio adsorvido por uma amostra sólida. De modo geral a adsorção é dada através do desequilíbrio termodinâmico entre o gás (adsorvato) e a superfície do sólido (adsorvente). Ao estabelecer-se o equilíbrio observa-se a presença de uma camada de adsorvato sobre o adsorvente, ou seja, há a deposição das moléculas de gás na superfície do material adsorvente. Sendo que as quantidades de moléculas desorvidas dependeram das características desse material.

A curva que relaciona a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio e a pressão do gás a uma temperatura constante é chamada de isoterma de adsorção. Para essa análise em questão é utilizada a isoterma tipo BET (Equação 13). A área superficial total foi calculada através de método BET:

$$S_{BET} = \frac{(m_{mNAA})}{MM} \quad (13)$$

m é a massa de moléculas em uma monocamada completa;

N_A é o número de avogrado;

A é a área da superfície ocupada por uma molécula de nitrogênio;

MM representa a massa molecular do nitrogênio.

De forma que uma massa conhecida da amostra é desgaseificada, submetida a vácuo a uma determinada temperatura, no caso T_0 de 70 °C, que poderá chegar a 300 °C. onde essa desgaseificação tem por objetivo eliminar os possíveis contaminantes contidos na amostra. Sendo essa área superficial das amostras analisadas pelo método de adsorção de nitrogênio BET.

A área superficial específica foi determinada pelo método BET utilizando o equipamento NOVA 1000e (Quantachrome) que trabalha com gás nitrogênio ultrapuro. O processo de adsorção superficial ocorre a 77 K (-196,15 °C). As amostras foram preparadas primeiramente deixando-se os pós em estufa a 110 °C por 24h. Após este período, ocorreu uma secagem em vácuo a 300 °C por mais 45 minutos imediatamente antes do início do processo de adsorção de nitrogênio.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que possibilita obter informações a respeito da forma das partículas e tamanho dos grãos, de forma a tornar visível ao olho humano o que é muito pequeno para a observação.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Através de um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular.

O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. Esse sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. Onde o feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Em seguida, é focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo.

Em outras palavras (MEV) Microscópio eletrônica de varredura conforme (Figura 13), é formado pela incidência de um feixe de elétrons colimado e monocromático na superfície da amostra, sob condições de vácuo e o maior detalhe das micrografias poderá ser obtido com o aumento da resolução, podendo atingir o valor de 300.000 x (DUARTE et al., 2003; PEREIRA, 2005).

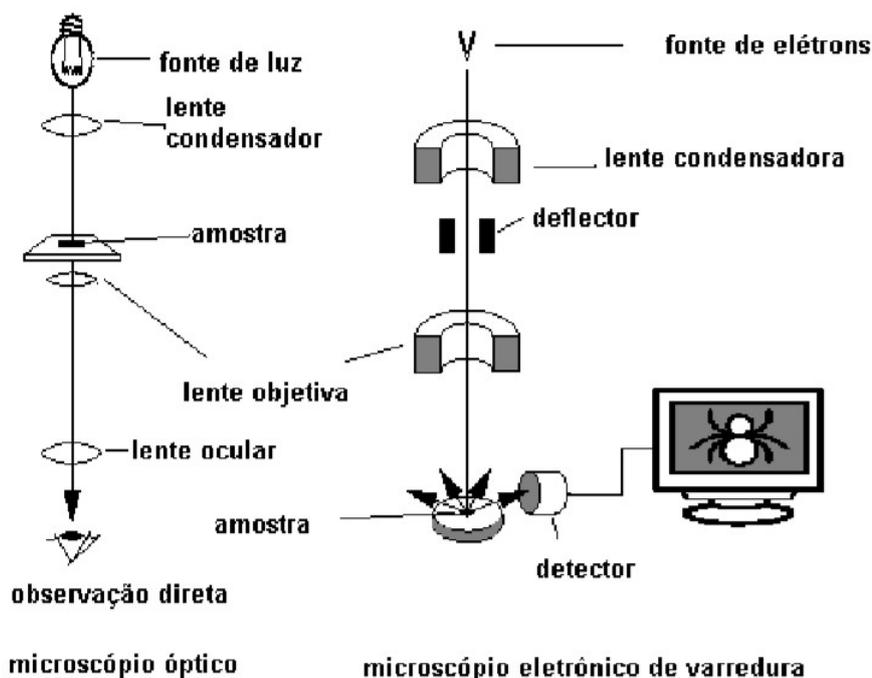


Figura 13 Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.

Através da análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível observar o aspecto da superfície nos materiais carbonosos (NAMASAVAYAM; SANGEETHA, 2008).

Para a realização das análises por MEV (Carl Zeiss, Evo MA 10), as amostras em forma de pó foram despejadas em uma das superfícies adesivas de uma fita de carbono dupla-face que foi então, aderida em um porta-amostras de alumínio. Não foi necessária a metalização prévia da superfície.

4.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Técnica de análise, baseada na radiação infravermelha gerada por equipamento e conseguinte interação com a amostra a ser analisada; o equipamento mede a intensidade com que as amostras, absorvem as diversas radiações, e com a determinação, quantificação dessa radiação absorvida em determinadas frequências, permitem identificar os grupos funcionais presentes nesse material.

A espectrometria é uma análise não destrutiva, sensível, específica, relativamente rápida, porém não pode ser determinante, quando essa seja o único meio de análise, ou

seja, o espectro obtido deverá ser comparado e associado a outros. A técnica requer pequenas quantidades de amostras na ordem de miligramas e é capaz de responder a pequenas vibrações na estrutura molecular.

Onde amostras de materiais in natura e após tratamento, tiveram seus grupos funcionais básicos caracterizados através dos equipamentos. Dessa forma, a análise pode ser utilizada para investigar quais são os grupos funcionais presentes na superfície do material adsorvente produzido. Ambas as amostras foram misturadas com o brometo de potássio (KBr), permitindo assim a formação de pastilhas que foram submetidas as análises. Sendo essas pastilhas de 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. As amostras foram varridas num amplo espectro de 4.000 a 400 cm^{-1} .

Este método espectroanalítico pode também ser utilizado na análise de carvões produzidos, afim de identificação dos grupos funcionais que podem estar presentes, e assim ajudar na melhor compreensão de efeito da impregnação de agentes químicos em sua superfície. (GUO e LUA, 2000; YANG e LUA, 2003).

Essa interpretação do espectro não é simples, pelo fato de que cada grupo origina várias bandas a diferentes, comprimentos de onda, então cada banda inclui vários grupos funcionais. Assim a análise do espectro torna-se mais eficiente em carvões que estão mais oxidados, caso contrário, resulta em uma banda de absorção fraca onde pode haver dificuldade em sua análise. (LÓPEZ et al., 2003; PUZIY et al., 2005).

A identificação de grupos funcionais das amostras de carvão foi realizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro (IRAffinity-1, Shimadzu), utilizando o método ATR, dispersando-se a amostra em pó em KBr, com parâmetros de análise de 15 varreduras, na região de 4000 a 500 cm^{-1} .

4.3.5 Adsorção de corante

A avaliação da capacidade de adsorção dos carvões pirolisados e ativados foi realizada acompanhando-se a diminuição da concentração do composto azul de metileno, presente em uma solução aquosa a 2 ppm, através da medida da absorbância no comprimento de onda de 660 nm (máxima absorbância do composto azul de metileno) utilizando-se um espectrofotômetro Cary 7000 (Agilent).

Para a realização do ensaio de adsorção, 2 mg de cada amostra foram colocados em contato com 40 mL de uma solução aquosa de azul de metileno (2 ppm). Coletou-se uma amostra da solução corante para referência inicial. As amostras foram mantidas no escuro enquanto ocorria o fenômeno de adsorção. Coletaram-se as amostras após o contato com o carvão nos intervalos de 2,5; 5; 10; 20; 30; 60; 120 e 180 minutos. A cada intervalo de tempo, 4 mL de líquido foram coletados, filtrados com um filtro de seringa (abertura 0,25 µm) e transferidos a uma cubeta de PMMA com caminho óptico de 1 cm para posterior leitura do valor de absorbância.

Para a determinação da cinética de adsorção foi primeiramente calculada a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de carvão utilizada no ensaio de adsorção, através da Equação 14 (SCHNEIDER, 2008). Então, se avaliou a qual tipo de modelo cinético os fenômenos de adsorção corresponderiam para cada amostra (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem ou ordem geral).

$$Q_a = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (14)$$

Onde:

Q_a é a quantidade de corante por unidade de massa de carvão ativado ($\text{mg}_{\text{corante}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$)

C_i é a concentração inicial do corante na solução (mg/L);

C_f é a concentração do corante remanescente após o contato com os carvões ativados (mg/L);

V (L) é o volume da solução de corante utilizada;

m é a massa de carvão ativado (g) e;

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O levantamento da curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) da fibra de coco *in natura*, conforme figura 14, mostra eventos térmicos de natureza tanto endotérmica quanto exotérmica.

Até a temperatura de 100 °C a análise de DSC indica a presença evento endotérmico associado provavelmente, à evaporação de água estrutural. A amostra *in natura* apresentou um comportamento endotérmico mais pronunciado no intervalo de temperatura entre 300 e 400 °C, indicando provavelmente a decomposição da matéria orgânica (MACEDO *et al.*, 2005). Desta maneira, há um indicativo que a temperatura mínima para que ocorra o início da pirólise é em torno de 350 °C.

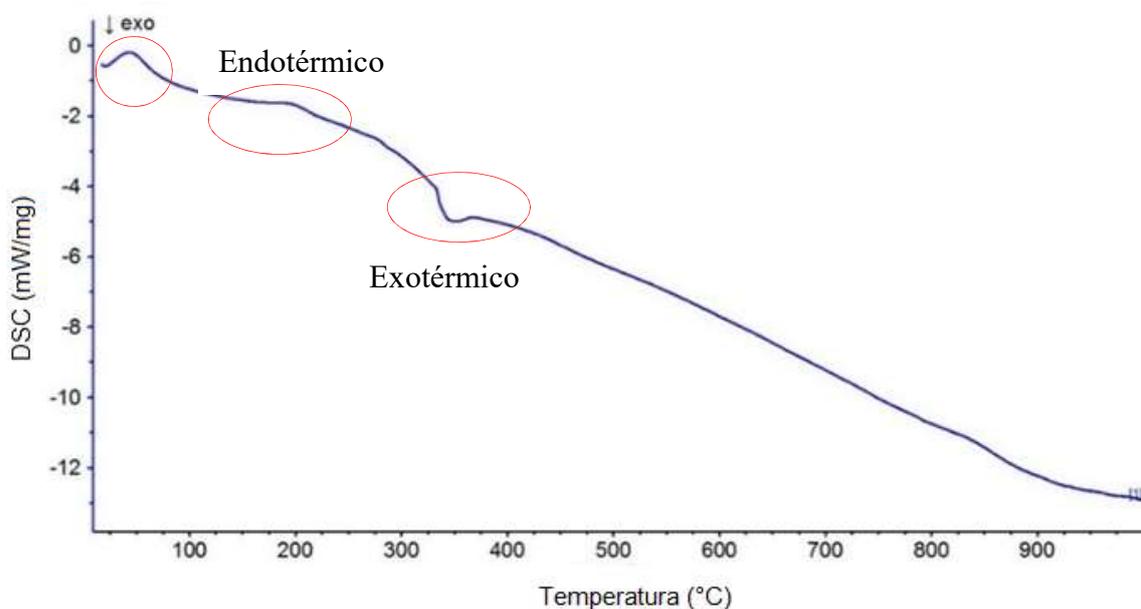


Figura 14. Análise calorimétrica (DSC) de fibras de casca de coco *in natura*.

Nas condições de pirólise propostas neste trabalho (reator tubular vertical e estreito, fluxo de argônio, 1 h de manutenção de patamar na temperatura máxima e 1 g de amostra *in natura*) não houve a completa pirólise do material em temperaturas abaixo de 500 °C,

sendo visualmente detectada a presença de partículas ainda não carbonizadas. Assim, foram estipuladas as temperaturas de pirólise em 500, 600, e 700 °C.

5.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Para análise das possíveis transformações químicas da superfície dos materiais sintetizados utilizou-se a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR). As alterações na química superficial dos carvões são, em grande parte, devido à degradação da hemicelulose e celulose da biomassa (IBRAHIM *et al.*, 2013).

O espectro FTIR para amostra *in natura* obtida a partir da casca de coco é apresentado na Figura 15.

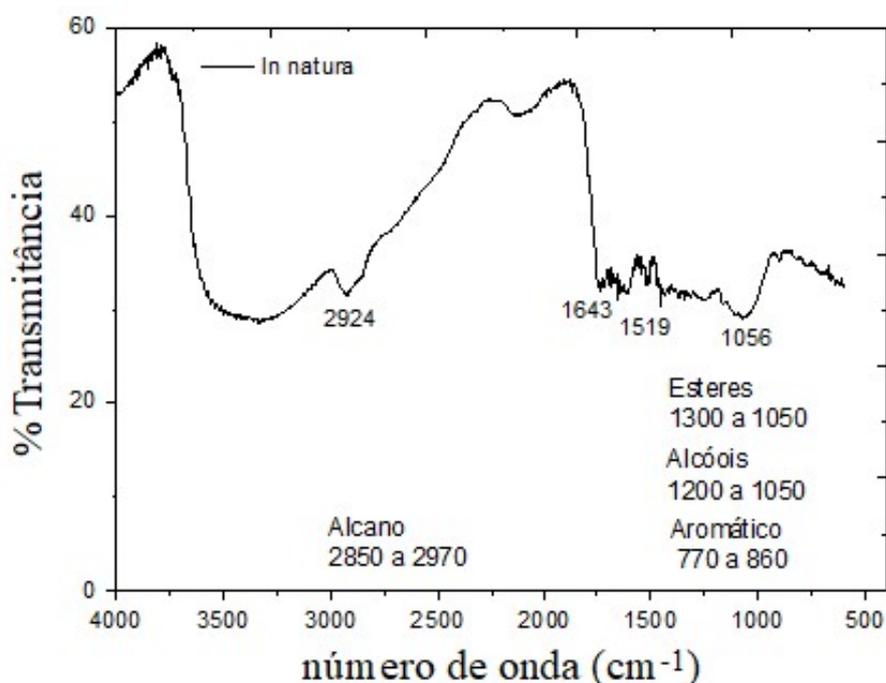


Figura 15. Espectros de FTIR das amostras das fibras de coco *in natura*.

Observa-se neste material *in natura* uma banda larga aproximadamente a 3500 cm⁻¹, correspondente à deformação axial de O-H, bandas principalmente presentes nos carboidratos (Leão *et al.*, 2012). As fibras naturais são compostas por diversas substâncias como alcanos, ésteres, aromáticos, cetonas e álcoois que contem oxigênio e hidroxila na formação de seus grupos funcionais. O espectro apresenta também sinais em 2924 cm⁻¹, caracterizado por vibrações simétricas e assimétricas de grupos -CH₂- (CASTRO, 2009); e

apresentou banda relativa ao estiramento da ligação C=O de cetonas e aldeídos conjugados em 1643 cm^{-1} (ASADULLAH *et al.*, 2010).

Analisando-se a Figura 16 que apresenta os resultados do ensaio de espectroscopia FTIR dos carvões produzidos por pirólise observa-se uma gradual atenuação dos picos nos espectros com o aumento da temperatura de pirólise. Em especial nota-se a diminuição de intensidade em 3630 e 1693 cm^{-1} , típicos de presença de água, o que pode estar relacionado à desidratação da biomassa (Silverstein *et al.*, 2000).

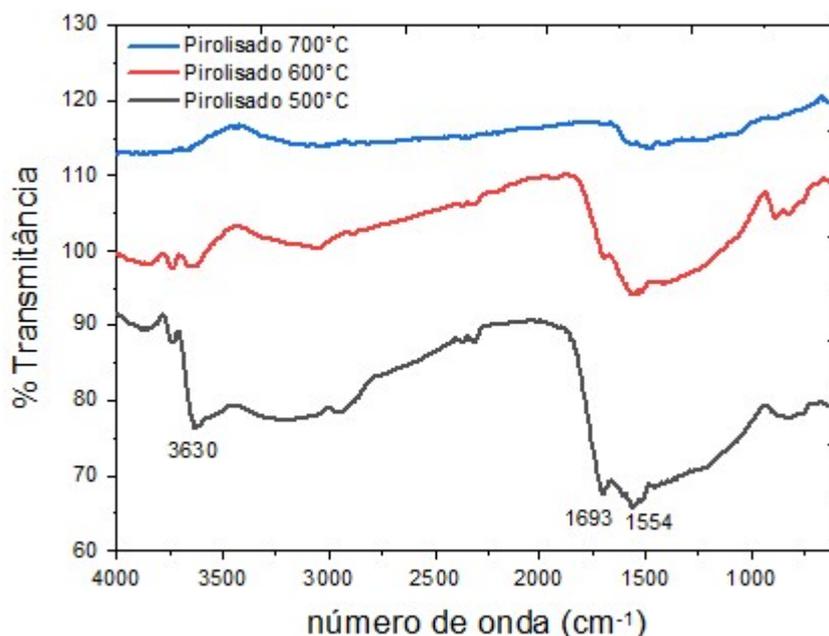


Figura 16. Espectros FTIR das amostras de carvões pirolisados.

De maneira geral, após os processos de ativação, variando o tempo e a concentração do ácido, não houve mudanças significativas nos espectros de FTIR das amostras quando comparadas com o material apenas pirolisado, levando em consideração as respectivas temperaturas de pirólise (Figura 16). Isso pode ser um indicativo que um dos fatores para alteração nos tipos de ligação presentes no carvão é a temperatura de pirólise em conjunto com etapas posteriores com ativação química. Assim, deduz-se que a ativação química realizada com ácido provavelmente modifica mais intensamente a estrutura de poros, alterando a área superficial específica das amostras.

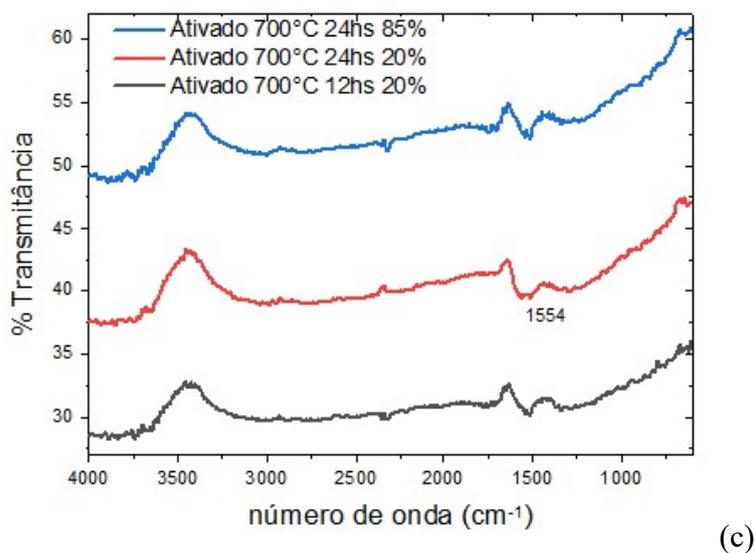
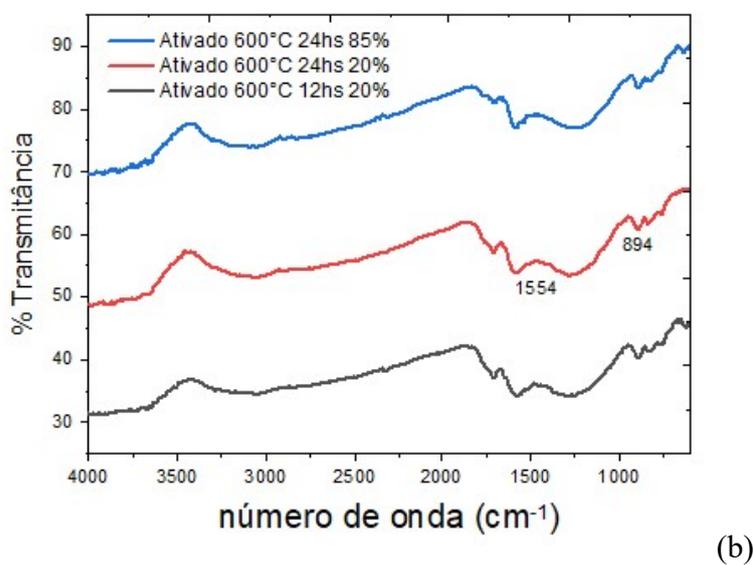
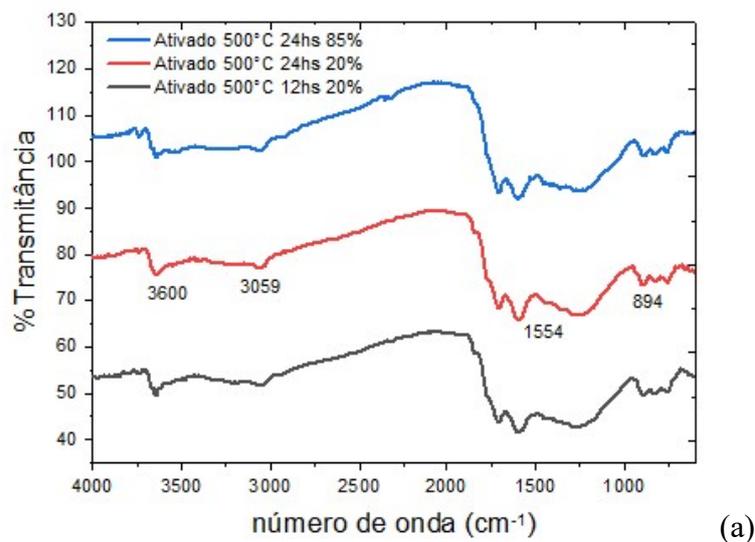


Figura 17. Espectros FTIR das amostras de carvões ativados com ácido fosfórico em diferentes tempos e concentrações.

Na análise de carvões ativados a 500 °C, figura 17a, observa-se que o espectro FTIR é muito similar com o do material apenas pirolisado (Figura 16). Observa-se características de deformação C-H, com banda 894 cm⁻¹, caracterizando que a celulose não está completamente degradada, concordando com os estudos de Chen *et al.*, 2012 que realizaram a reação de pirólise de diferentes constituintes do endocarpo de macaúba a temperaturas mais baixas. Em relação aos demais espectros obtidos é possível identificar a presença de grupo funcional em 3059 cm⁻¹, correspondente a manutenção de grupos alifáticos, possivelmente por baixa perda de voláteis da biomassa durante pirólise em baixa temperatura.

Na comparação dos espectros dos carvões ativados de forma química em temperatura de 600 e 700 °C, Figuras 17b e 17c, nota-se a diminuição dos picos O-H, com desaparecimento de banda larga entre 1643 e 1693 cm⁻¹ conforme a temperatura de pirólise aumentou. Os espectros visíveis diminuíram até desaparecerem, eliminando também picos a 3059 cm⁻¹, atribuídos às vibrações de anéis aromáticos típicos de material carbonáceo, devido à desidratação da biomassa (GÓMEZ-SERRANO ,1999; FANG; SMITH, 2016; YANG *et al.*, 2010). Também sendo observado a diminuição na banda em 3600 cm⁻¹, 3630 cm⁻¹ relativo ao estiramento O-H de água, álcoois ou fenóis (ASADULLAH *et al.*, 2010).

Os picos de absorvância entre 1519 cm⁻¹ - 1585 cm⁻¹ são encontrados nos espectros de todos os carvões produzidos, conforme Figuras 16 e 17a, b e c. e também podem ser visualizados na Tabela 3, este pico pode ser relacionado às vibrações do grupo C=C aromáticos, possivelmente atribuídos à estrutura química da lignina (CASTRO *et al.*, 2009). Estes picos podem ter origem de fatos isolados ou em conjunto: 1) manutenção da estrutura inalterada da lignina nas condições de pirólise ou, 2) à formação de produtos de pirólise com anéis aromáticos em sua estrutura (DERKACHEVA; SUKHOV, 2008; FANG; SMITH, 2016; YANG *et al.*, 2007).

Tabela 3. Picos de grupos funcionais de materiais in natura, pirolisados, e ativados em diferentes condições.

Grupos funcionais	In natura	Pirolisado	Ativado 500 °C	Ativado 600 °C	Ativado 700 °C
Deformação (C-H) aromático	-	-	894	894	-
C-O Celulose	1056	-	-	-	-
Alongamento (C=C) em anel aromático	1519	1554	1554	1554	1554
(O=H) Alcanos e água	1643	1693	-	-	-
Estiramento (C-H) em grupos metila	2924	-	-	-	-
Estiramento (C-H) alcenos	-		3059	-	-
Estiramento axial -OH álcoois ou fenóis	-	3630	3649	-	-

Após as análises relacionadas aos materiais produzidos, conforme Tabela 3 e com análise de forma geral, em relação aos principais picos de FTIR dos materiais pirolisados, e ativados é observado, que não ocorreu formação de grupos funcionais distintos, com o acréscimo de temperatura e a adição química de ácidos, em comparativo com o material in natura, o que ocorreu foi a destruição de grupos que existiam anteriormente, constatando que as alterações na química superficial dos carvões produzidos, ocorreram em grande parte, devido à degradação da hemicelulose e celulose da biomassa utilizada, observando que com o aumento gradual da temperatura, a desidratação ocorreu de forma gradual na biomassa.

Onde essa temperatura mostrou ser um dos principais fatores de mudança nos tipos de ligação presentes nos carvões produzidos, ocasionando mudanças significativas em conjunto com posterior ativação química a qual a biomassa foi impregnada.

5.3 Área superficial específica (BET)

Na Figura 18 são mostrados resultados das áreas superficiais específicas obtidas a partir dos carvões produzidos nas diferentes temperaturas, diferentes tempos e concentração de H₃PO₄.

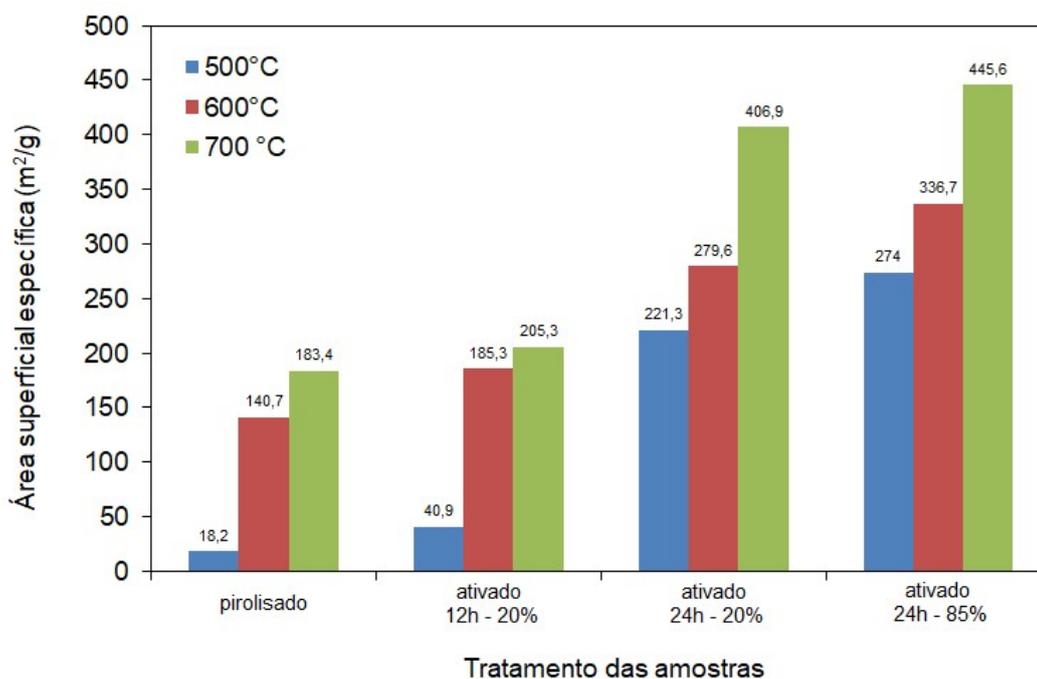


Figura 18. Área superficial específica dos carvões produzidos em 500, 600 e 700 °C pirolisados e ativados com diferentes tempos e concentração de H₃PO₄.

A relação de comparação entre efeito do aumento da área superficial específica dos carvões produzidos com ativação química em comparação com o aumento da temperatura de pirólise, pode ser explicado da seguinte maneira: com a elevação gradual da temperatura de pirólise, parte da biomassa é transformada em carbono e partes em materiais orgânicos que são indesejáveis para a obtenção de um bom CA, esses materiais são oxidados e hidrolisados, dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos (BANSAL *et al.*, 1988; MARSH *et al.*, 2001; AWOYEMI, 2011). Em outras palavras na elevação das temperaturas de pirólise, ocorre decomposição térmica da matéria carbônica, onde são eliminadas espécies não carbonáceas, onde componentes voláteis do precursor (CO, CO₂, H₂ e CH₄), são removidos, resultando um material homogêneo com alto teor de carbono e baixa porosidade, também ocorrendo a desobstrução dos poros que já existem na biomassa, e a formação de microporos, aumentando os diâmetros dos poros existentes, resultando em uma estrutura com considerável aumento de área superficial específica (SCHETTINO, 2004).

O carvão, produzido ao entrar em contato com ácido de ativação, proporciona uma maior exposição de cristalitos elementares, levando a criação de novos poros, e o alargamento dos poros já existentes e também formação de poros de maior tamanho devido

à destruição de paredes existentes entre microporos adjacentes (JANKOWSKA *et al.*, 1991; AHMADPOUR *et al.*, 1997).

Em relação aos tempos de contato, quanto maior o tempo de contato, maior é a facilidade a expansão de canais interiores da estrutura do material pirolisado, pela ação da permeação do ácido no interior da estrutura do carvão (MOLINA *et al.*, 2004).

5.4 Análise morfológica (MEV).

A análise morfológica dos carvões produzidos foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Em relação ao material *in natura* (Figura 19) e do carvão pirolisado a 500 °C (Figura 20a) não há presença de poros e espaços vazios superficiais, o que pode ser um indicativo de que o material possua área superficial específica baixa (WANG, 2013), como constatado experimentalmente nos resultados expressos na Figura 18, cujas áreas superficiais específicas medidas foram 18,2 e 40,9 g/cm², respectivamente.

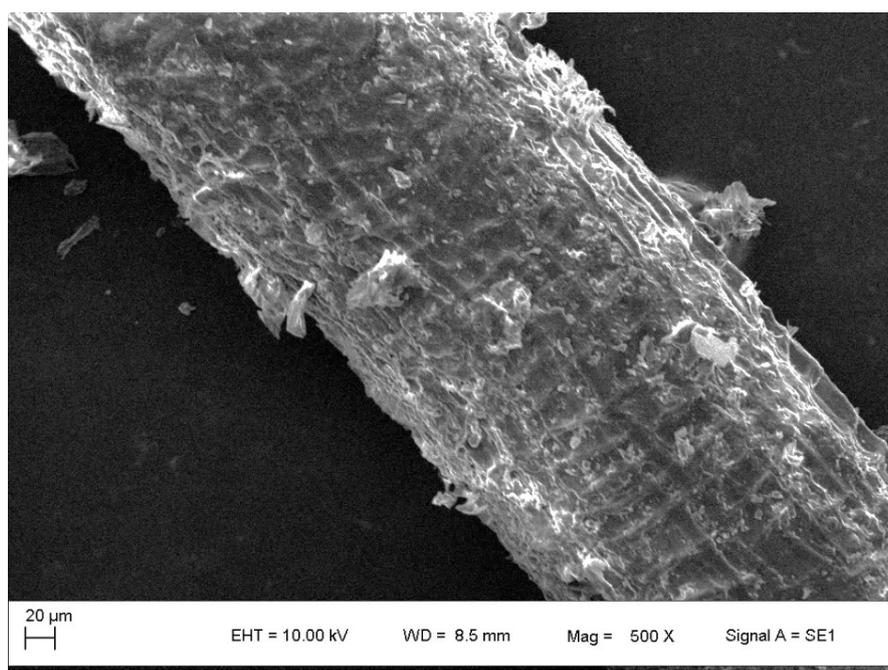
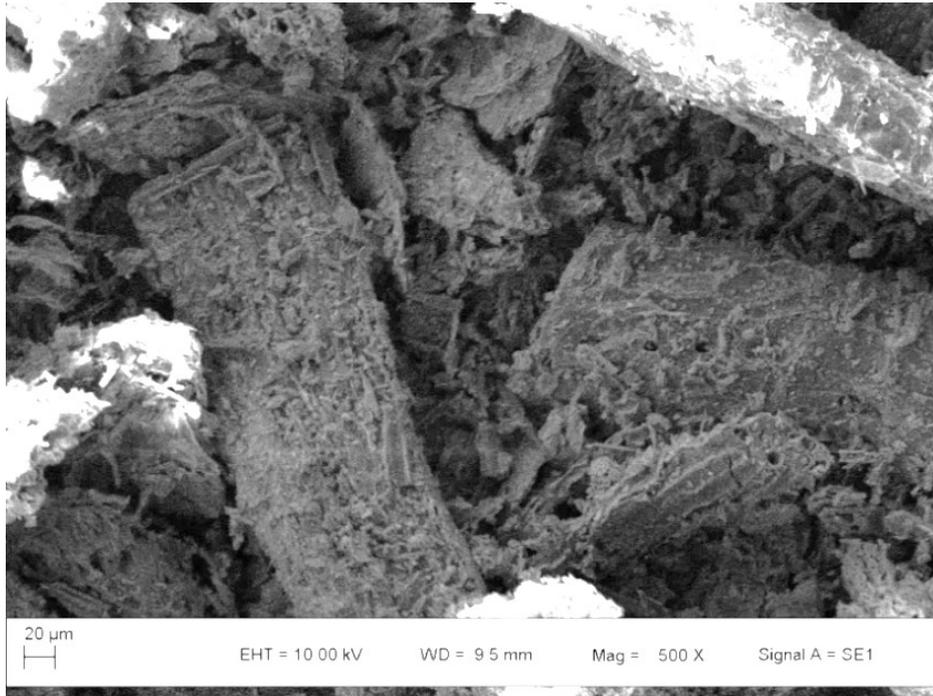
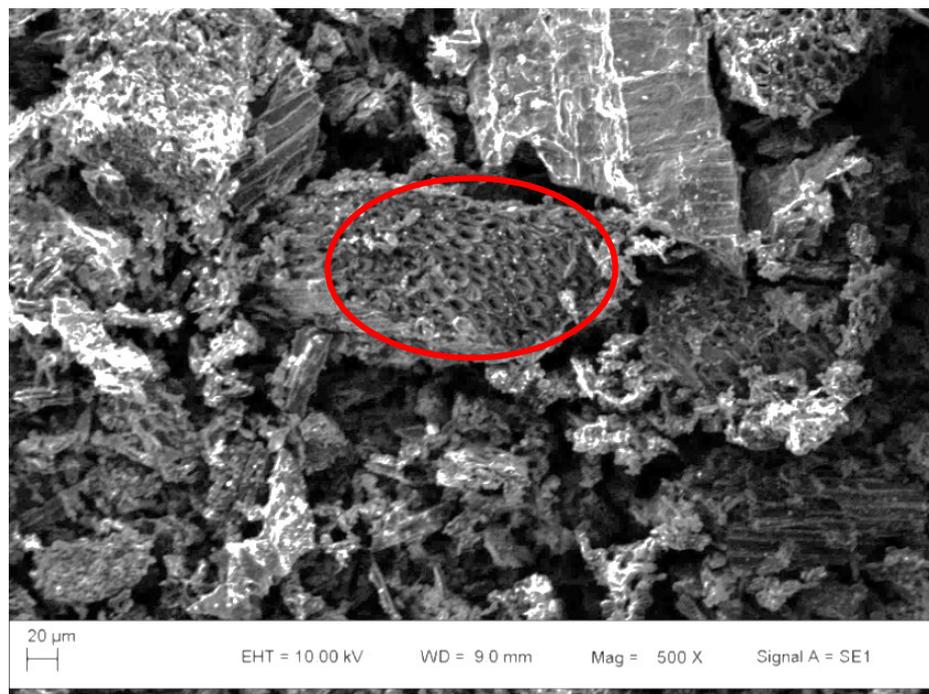


Figura 19. Imagem obtida com MEV da superfície da casca de coco *in natura*.

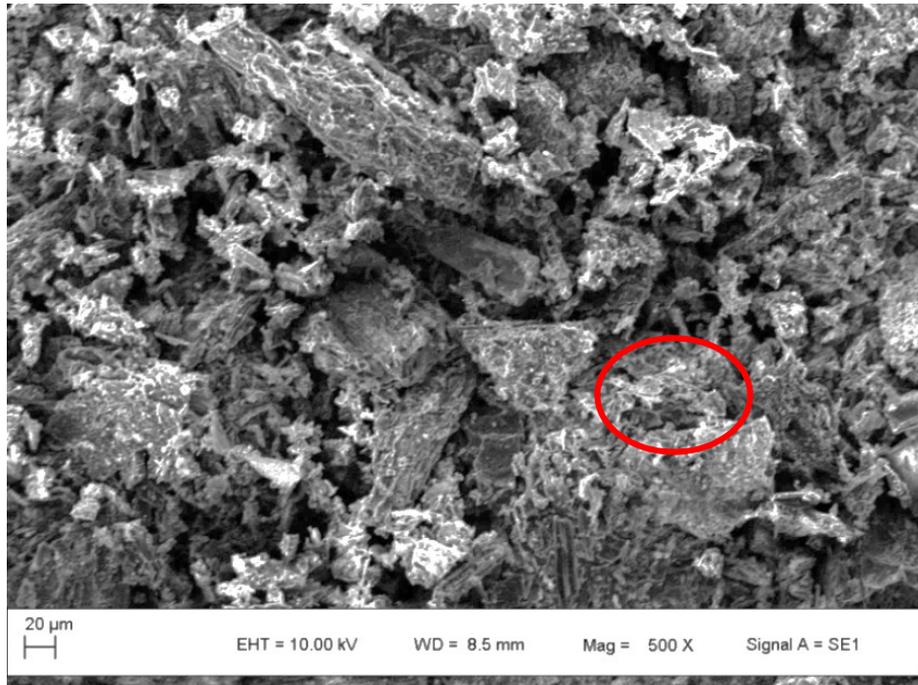
No entanto, como observado nas imagens da Figura 20 a b e c, carvões pirolisados com temperaturas de 500 °C 600 °C e 700 °C tiveram melhor desenvolvimento na definição de poros, mostrados também em círculos vermelhos, demonstrando também pela maior área superficial específica medida (Figura 18).



(a) 500 °C



(b) 600 °C



(c) 700 °C

Figura 20. Imagens obtidas por MEV das superfícies do material pirolisado a 500, 600 e 700 °C.

Em relação aos carvões ativados nas diferentes temperaturas e proporções ácidas (Figuras 21, 22, 23) são observadas superfícies irregulares, com aparente dismantelamento da estrutura fibrosa do material *in natura*, e maior exposição de sua estrutura porosa. Onde a superfície porosa é formada pela intensa eliminação de voláteis e gases, resultado que pode ser atribuído à presença de materiais de base vegetal, que causam uma maior desintegração nas partículas do carvão. Este comportamento também foi observado por Wang e colaboradores (2013) para a pirólise de madeira de pinus.

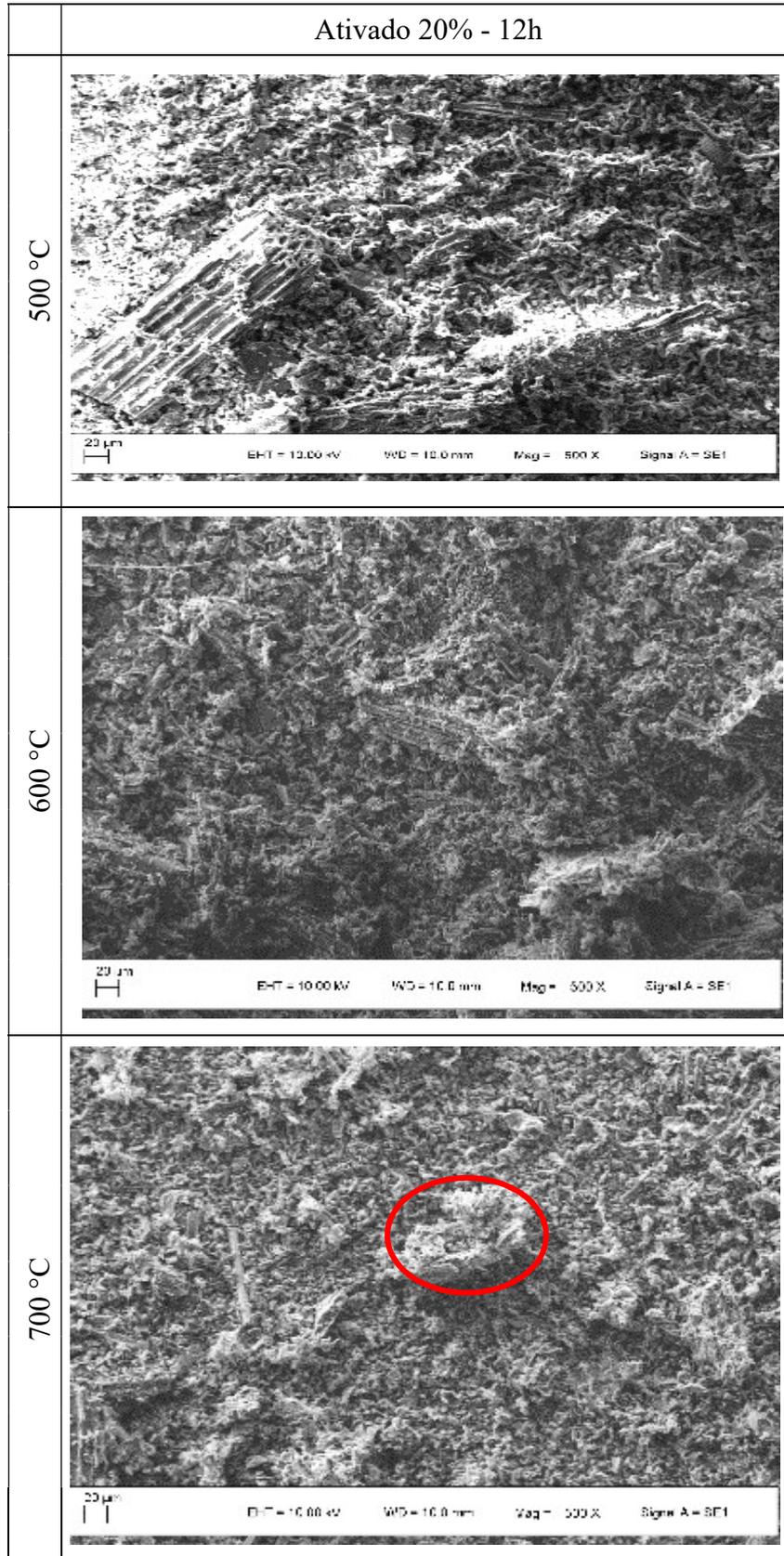


Figura 21.. Imagens obtidas por MEV das superfícies do material ativado 20% - 12h em diferentes condições.

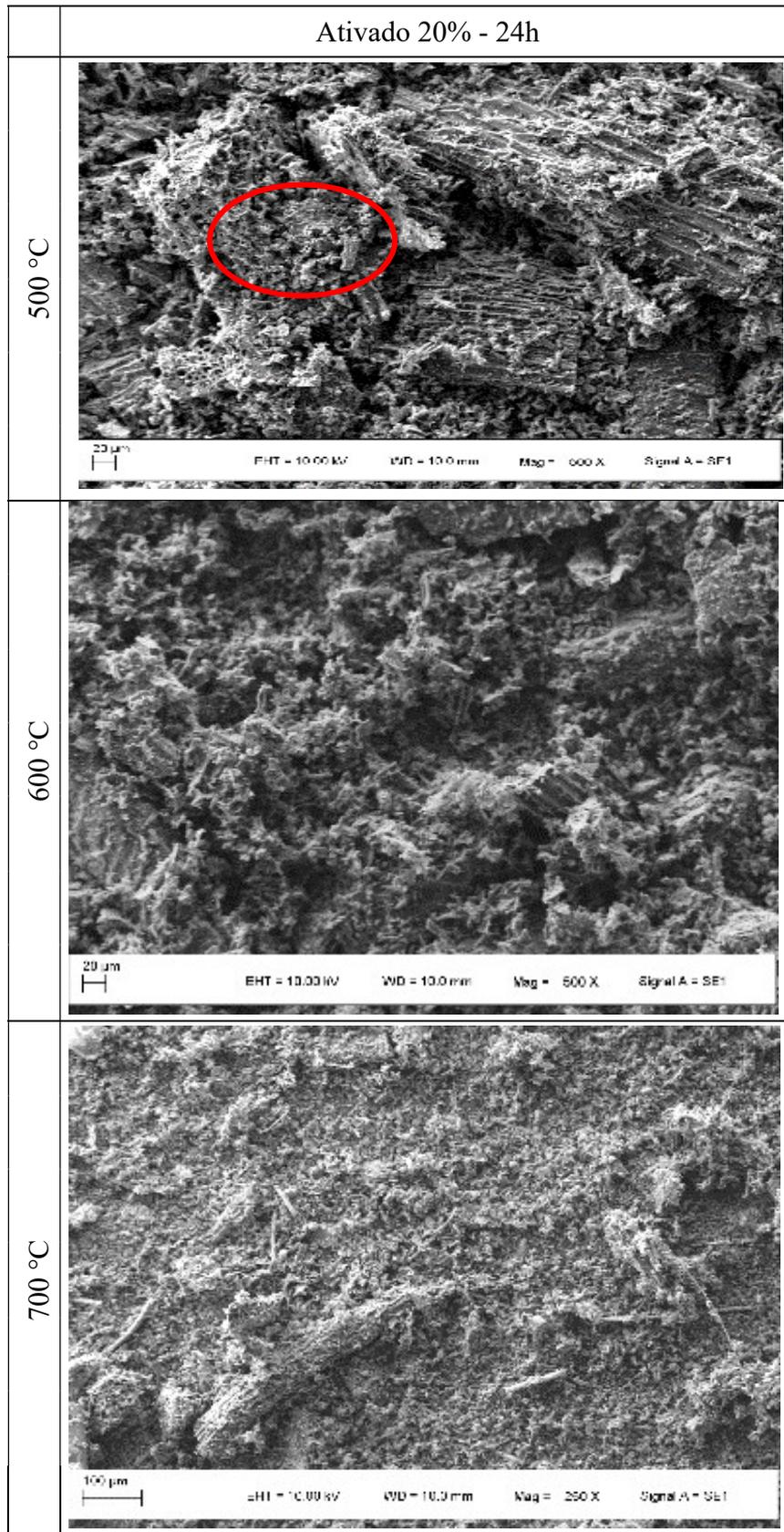


Figura 22.. Imagens obtidas por MEV das superfícies do material ativado 20% - 24h em diferentes condições.

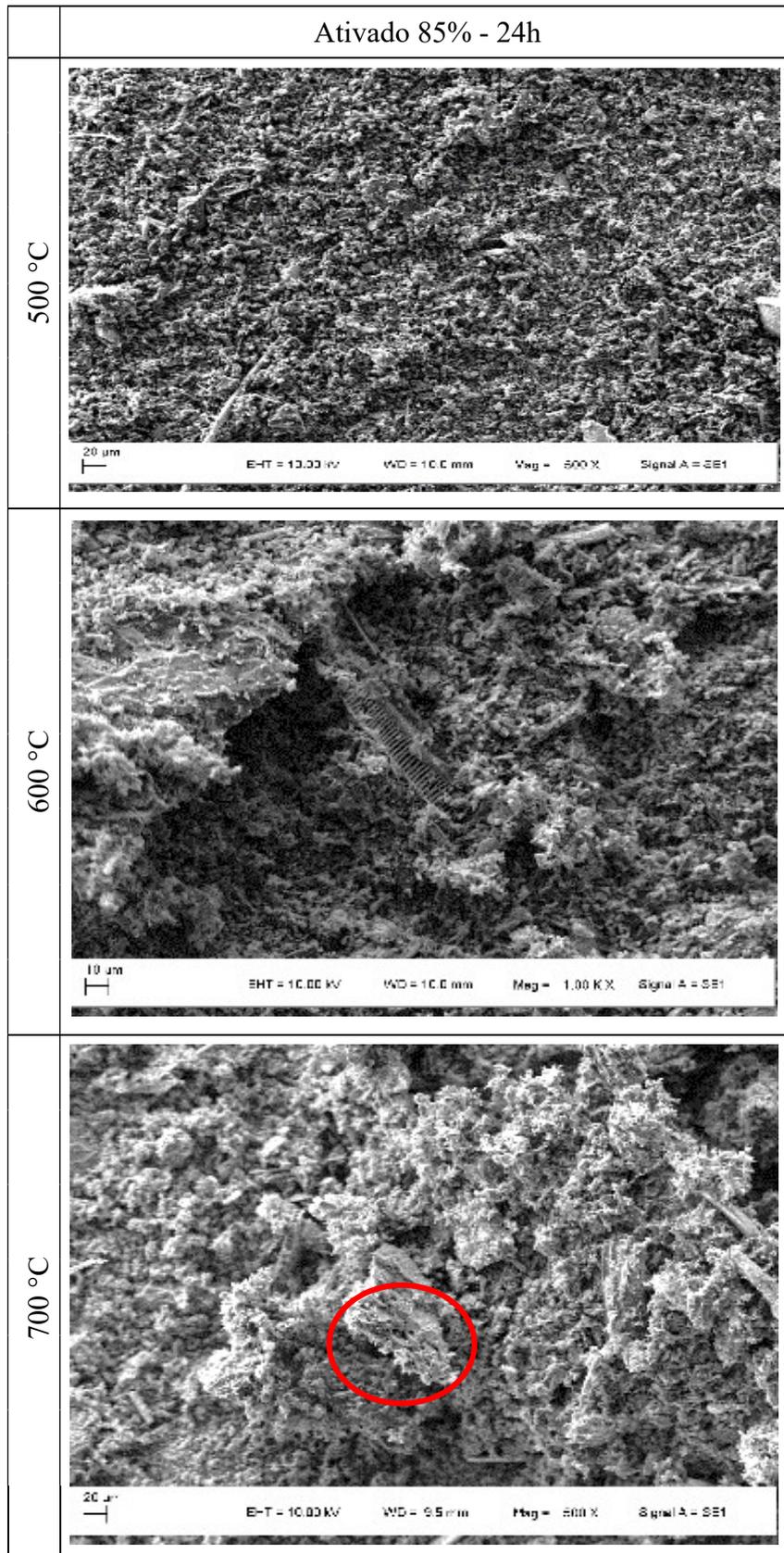


Figura 23.. Imagens obtidas por MEV das superfícies do material ativado 85% - 24h em diferentes condições.

5.5 Adsorção de azul de metileno

Visando a possibilidade e aplicação do CA como adsorvente de corantes, foram realizados testes de adsorção utilizando como modelo de molécula adsorvente uma solução de azul de metileno.

Com resultados obtidos nos ensaios de adsorção, Figuras 24 e 25, respectivamente para o material apenas pirolisado e os materiais ativados, observa-se de maneira geral que o tratamento físico-químico proposto neste trabalho provocou alterações significativas nas características de adsorção do material.

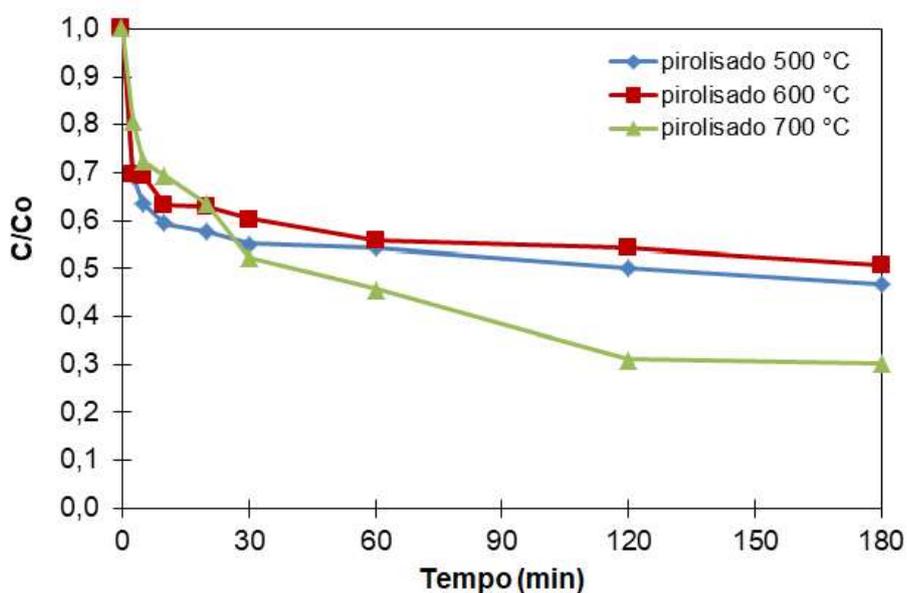


Figura 24.. Concentração do corante em função do tempo de contato da solução para carvões pirolisados.

Foi verificado em todos os casos estudados aqui que a cinética foi rápida nos primeiros 5 min, ou seja, a concentração inicial decai rapidamente e após se atinge um equilíbrio de adsorção, não havendo aumento relevante na eficiência de remoção após 60 minutos, ou seja, o equilíbrio de adsorção foi atingido. Segundo TANG e ZHU, 2013, a adsorção de corantes é rápida no tempo inicial de contato e então pode se tornar lenta e estagnada com o aumento do tempo de contato, como o observado no presente trabalho.

De acordo com Saeed et al. (2009) a etapa de adsorção rápida (primeira fase) tem duração de minutos e a lenta (segunda fase) pode levar algumas horas. A etapa rápida ocorre provavelmente devido à disponibilidade abundante de sítios ativos no adsorvente,

que faz com que inicialmente toda a superfície externa do adsorvente seja recoberta pelos corantes, enquanto que com a ocupação gradual desses sítios o processo de adsorção se torna mais lento durante a segunda fase, onde praticamente todos os sítios encontram-se ocupados, podendo levar inclusive à dessorção.

A elevada adsorção do corante azul de metileno logo nos primeiros instantes do ensaio já havia sido registrada por Al-Ghouti *et al.* (2005) e Deng *et al.* (2011) que justificam esse fato à presença de grupos funcionais ácidos que se encontram na superfície do material adsorvente que possuem certa afinidade com as moléculas de azul de metileno.

Em geral através dos resultados de adsorção (Figura 23), com exceção da amostra pirolisada a 500 °C e ativada por 12h com ácido a 20%, foi possível observar que em até 30 minutos de contato com os carvões mais de 50% do corante foi adsorvido pelos carvões ativados.

Resultados semelhantes foram observados por Dural *et al.* (2011), que analisou a adsorção do corante azul de metileno em diferentes concentrações, por CA preparado a partir de folhas de grama marinha (*Posidonia oceanica*). Nos referidos ensaios, a adsorção atingiu o equilíbrio após 60 minutos de contato, não havendo aumento expressivo na remoção após esse período. As informações obtidas a partir dos experimentos cinéticos permitem o conhecimento do tempo necessário para o processo de adsorção atingir o equilíbrio. Dessa forma, com o tempo de equilíbrio definido, foi possível construir as isotermas de adsorção para os diferentes materiais em estudo.

Na Figura 26 era observado o inverso dos gráficos anteriores de forma a ser observado a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de carvão ativado, auxiliando de uma forma mais precisa na análise das adsorções de AM.

5.6 Relação de área superficial específica com quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de carvão ativado

Atualmente existe consenso de que uma maior área superficial específica seja uma característica determinante para que o CA tenha um bom desempenho como adsorvente. Isto pode ser observado, por exemplo, comparando-se os resultados da Figura 18 de áreas superficiais específicas que foram produzidas em baixas temperaturas, e na Figura 25 com as respectivas taxas adsorções dos diferentes carvões produzidos. Por exemplo, é observado que o CA produzido nas temperaturas inferiores, também permita uma boa adsorção, o problema é do referido tempo de contato, pois esse material que foi produzido

em temperaturas inferiores, leva muito mais tempo para adsorver o desejado corante, e assim para se tornar viável, ao se produzir o material adsorvente ele tem que produzir resultados de adsorção satisfatórios e em baixo tempo de contato.

Outros autores apresentam resultados onde o volume de distribuição dos poros, o diâmetro dos poros e as propriedades químicas aparecem como características determinantes para o bom desempenho do CA como adsorvente. Assim, Alves (2007) afirma que, além das propriedades físicas, deve-se observar e avaliar as propriedades químicas do CA como o pH e a natureza ácida ou básica da sua superfície. O objetivo destas avaliações seria de identificar quais propriedades do CA seriam determinantes no processo de adsorção estudado, reforçando assim a especificidade da relação adsorvato-adsorvente.

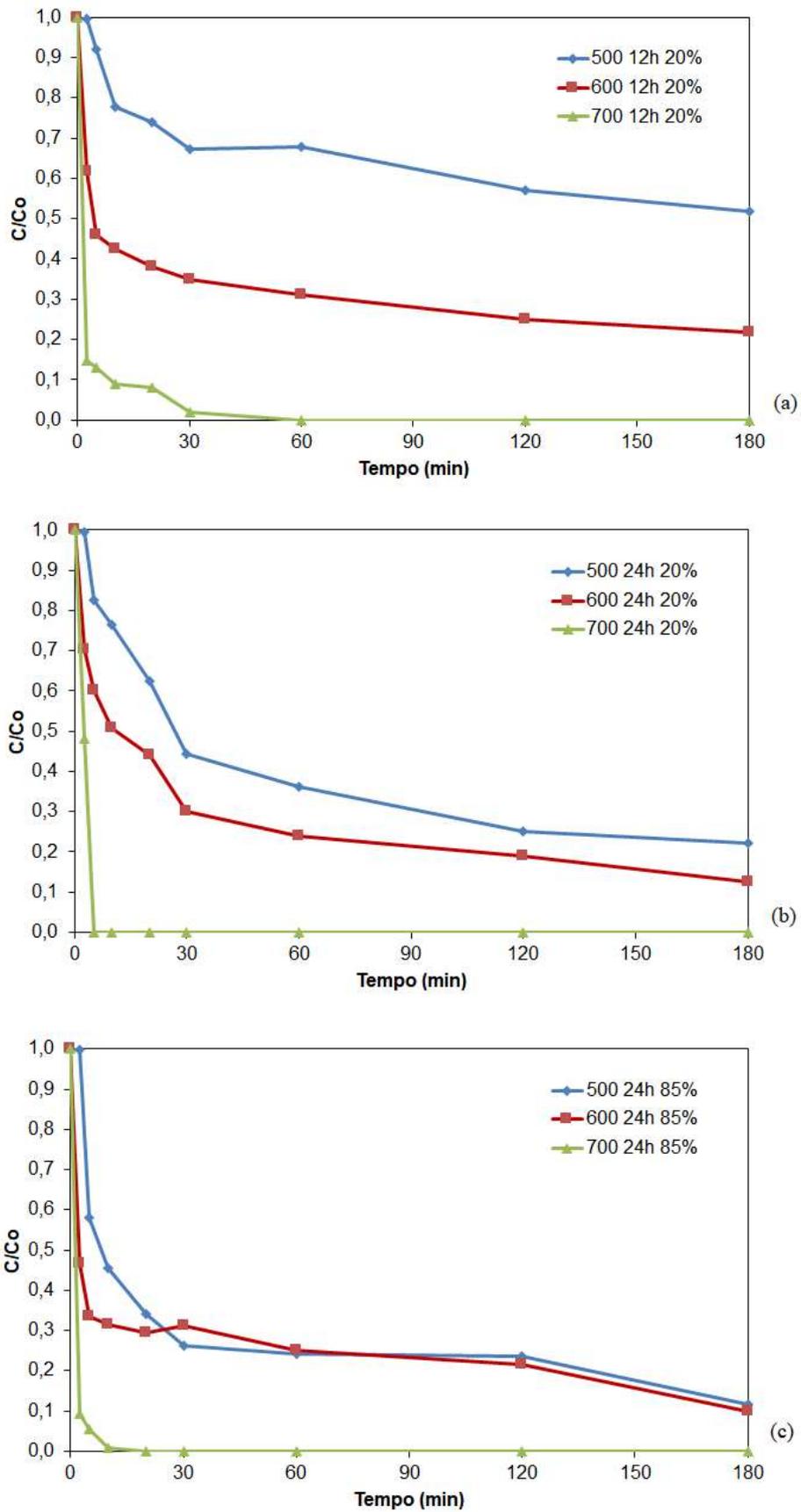


Figura 25. Concentração relativa do corante em função do tempo de contato com carvões ativados (a) por 12 h em H_3PO_4 20%; (b). Por 24 h em H_3PO_4 20% e (c) por 24 h em H_3PO_4 85%.

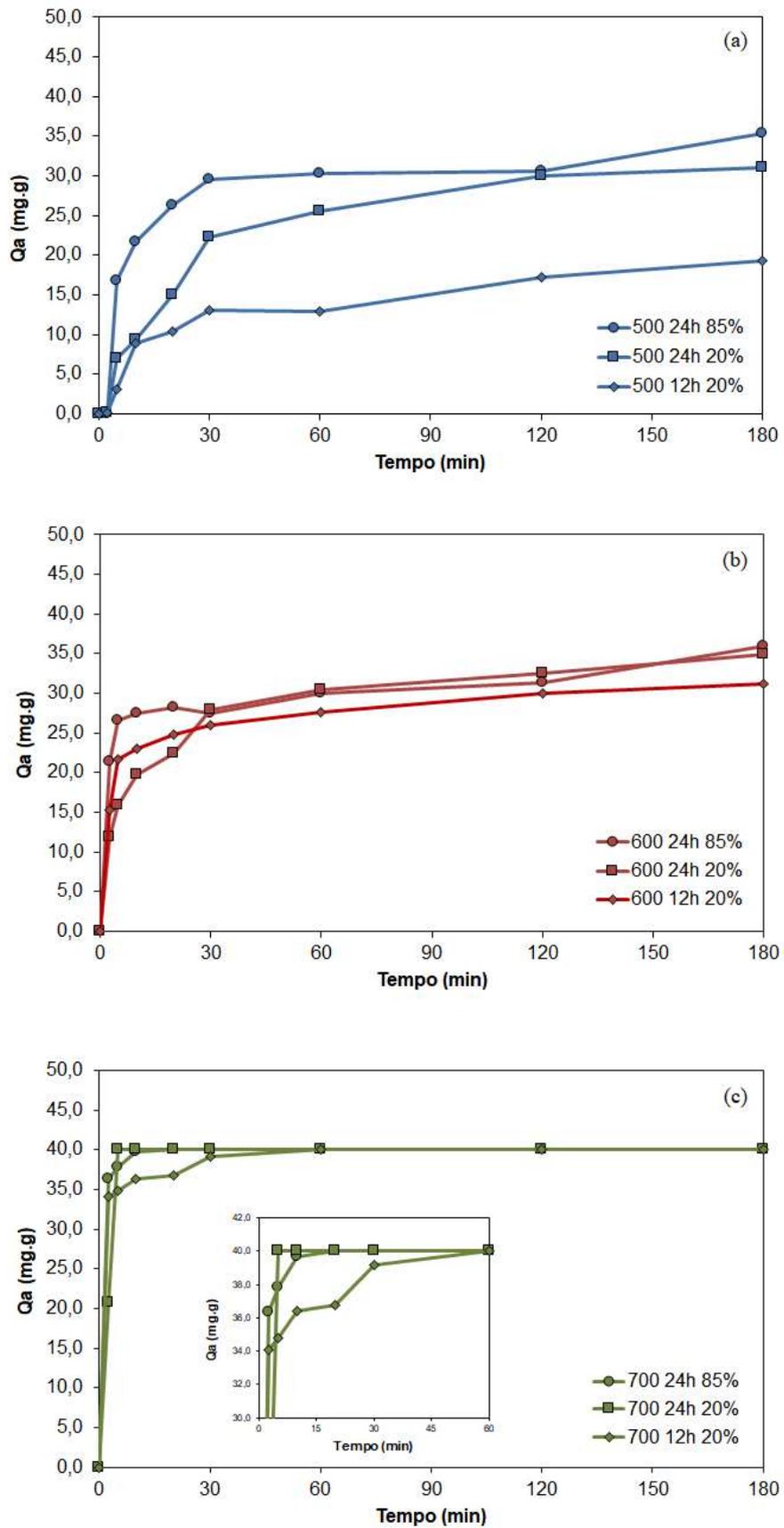


Figura 26. Quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de carvão ativado (Q_a) em função do tempo de contato com carvões ativados (a) por 12 h em H_3PO_4 20%; (b). Por 24 h em H_3PO_4 20% e (c) por 24 h em H_3PO_4 85%.

5.7 Cinética de adsorção

No presente estudo os ensaios de adsorção foram realizados para avaliar a capacidade e o alcançar o equilíbrio termodinâmico da adsorção, onde os resultados de estudos e pesquisas, servem como embasamento para início da concepção de máquinas que podem ser fabricadas a fim de operacionalizar todo esse processo, com base nos resultados que são encontrados, de forma que o estudo de tempos de adsorção de corantes como AM é de elevada importância, quando se deseja, avaliar a eficiência de adsorventes para serem utilizados em tratamento de corantes diversos (MELO, 2009).

Assim modelos não-lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e ordem geral, foram utilizados para avaliar a cinética de adsorção pelo corante AM dos carvões produzidos, os parâmetros cinéticos foram obtidos por meio das equações 1, 2, 3, 4, 5, 13, apresentadas na revisão bibliográfica. Para o tratamento cinético de dados utilizou-se o programa Origin, onde foram plotados gráficos e determinação de parâmetros. As Tabelas 4, 5 e 6 trazem os ajustes dos modelos cinéticos utilizados neste trabalho e a qualidade do ajuste de cada modelo além das tabelas são mostradas valores em negritos das tabelas são representados nas Figuras 27, 28 e 29.

De acordo com Lima *et al.*, 2015, para a escolha do modelo cinético que mais se adequa ao comportamento experimental, é possível utilizar os seguintes critérios de análise: menores valores da função erro e valores mais próximos da unidade do fator de determinação (R^2). A função erro avalia as diferenças associadas entre cada ponto experimental e os pontos ajustados pela equação que rege o modelo. Calvet *et al.*, 2009), mencionando que com a obtenção de pequenos valores da função erro sugerem um bom ajuste do modelo. No mesmo sentido, o valor de R^2 também mede as diferenças associadas entre cada ponto experimental e o valor médio obtido de todos os pontos da curva.

Esses pontos experimentais que podem constatados e comprovados em análise visual das Figura 27, 28, 29, com resultados que reforçam necessidade da utilização da F_{erro} na escolha do melhor modelo cinético.

Segundo Cardoso et al. o modelo cinético de ordem geral expressa que a ordem de um processo de adsorção deve seguir a mesma lógica que uma reação química, onde a ordem da reação é medida através de experimentos, em vez de ficar limitado por um determinado modelo

Tabela 4. Parâmetro cinético segundo os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo segunda ordem e ordem geral para ativação com H₃PO₄ com concentração de 20% por 12h.

Parâmetros cinéticos	Amostra		
	500-20%-12h	600-20 %-12h	700-20%-12h
Pseudo-primeira ordem			
q _e (mg/g)	17,169	24,954	34,436
k ₁ (1/min)	0,046	1,847	3,914
R ²	0,938	0,754	0,903
R ² _{ADJ}	0,929	0,719	0,89
SD	3,5	25,748	17,891
Pseudo-segunda ordem			
q ₂ (mg/g)	10,629	24,954	37,662
k ₂ × 10 ³ (g mg/min)	1,837	1,581	1,557
R ²	0,252	0,754	0,967
R ² _{ADJ}	0,145	0,719	0,963
SD	42,587	25,748	5,999
Ordem Geral			
q _n (mg/g)	22,892	37,173	45,831
k _n (h ⁻¹ (g mg ⁻¹) ⁿ⁻¹)	2,592	1,823	1,652
n	2,674	4,596	6,231
R ²	0,957	0,991	0,998
R ² _{ADJ}	0,943	0,989	0,997
SD	2,795	1,005	0,461

Para carvões produzidos nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C com tempo de 12h e proporções de 20%, conforme tabela 4, o modelo de ordem geral foi o que melhor obtido se ajustando aos pontos experimentais como pode ser visto na Figura 27 apresentando melhores ajustes com coeficiente de correlação com respectivos valores de R^2 de 0,957; 0,991 e 0,998. Neste modelamento, os valores de q_e calculado pelo modelo tiveram resultados próximos do experimental, retornando um modelo bem ajustado. Onde que o modelo cinético de ordem geral expressa que a ordem de um processo de adsorção deve seguir a mesma lógica que uma reação química, em que a ordem da reação é medida experimentalmente, em vez de ficar limitado por um determinado modelo.

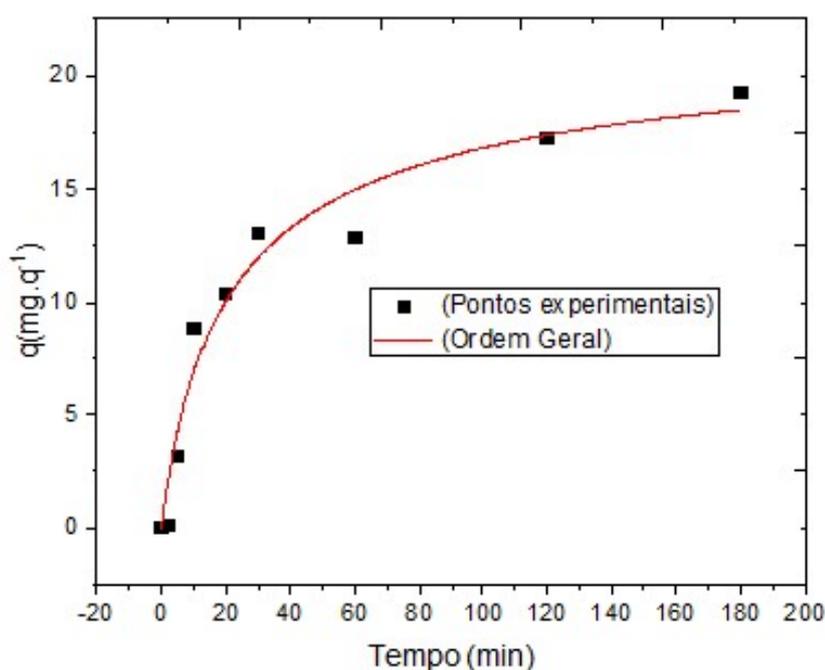


Figura 27.. Modelo cinético de Ordem Geral para adsorção do corante AM com concentração de 20%, a temperatura constante de 25 °C.

Tabela 5. Parâmetro cinético segundo os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e ordem geral para ativação com H3PO4 com concentração de 20% por 24h.

Parâmetros cinéticos	Amostra		
	500-20%-24h	600-20 %-24h	700-20%-24h
Pseudo-primeira ordem			
q_e (mg/g)	30,379	31,040	37,586
k_1 (1/min)	0,0373	0,109	16,173
R^2	0,985	0,924	0,793
R^2_{ADJ}	0,983	0,913	0,764
SD	2,431	10,926	46,582
Pseudo-segunda ordem			
q_2 (mg/g)	17,568	24,461	37,586
$k_2 \times 10^3$ (g mg/min)	6,434	4,063	6,606
R^2	0,232	0,526	0,793
R^2_{ADJ}	0,122	0,458	0,764
SD	129,595	68,433	46,582
Ordem Geral			
q_n (mg/g)	55,023	61,484	40,477
k_n ($h^{-1}(g\ mg^{-1})^{n-1}$)	5,2480	7,858	0,400
n	4,3160	7,345	0,985
R^2	0,976	0,993	0,969
R^2_{ADJ}	0,968	0,991	0,959
SD	4,595	1,05	8,079

Para carvões produzidos nas temperaturas de 600 e 700 °C com tempo de ativação de 24 h e concentração de ácido de 20 %, conforme Tabela 5, o modelo de ordem geral foi o que apresentou melhor ajuste, com coeficiente de correlação com valores R^2 de 0,993 e 0,969, respectivamente. Para o carvão obtido na temperatura de 500 °C, o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que apresentou melhor ajuste, com coeficiente de correlação com valor R^2 de 0,985.

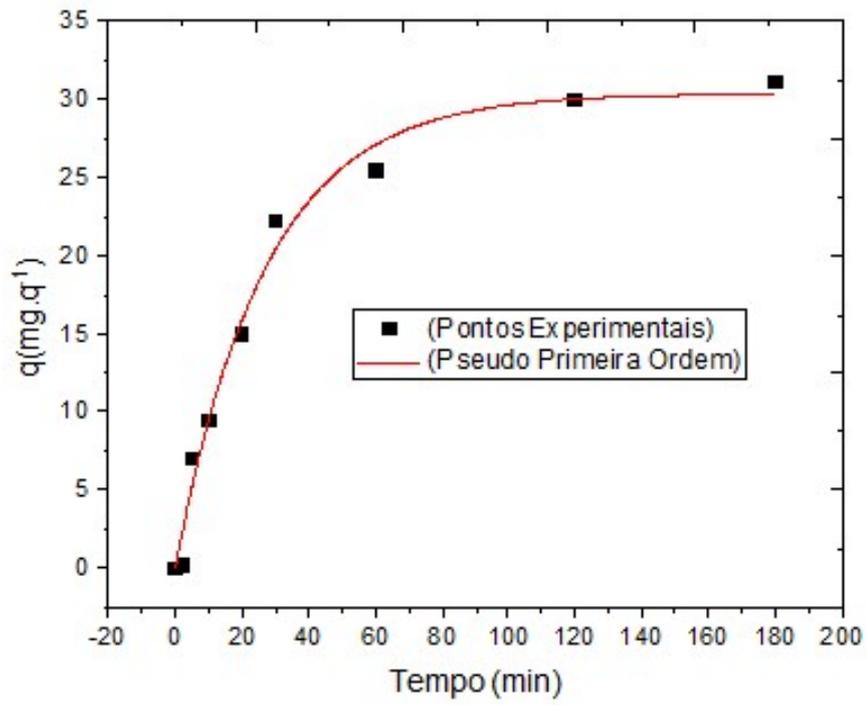


Figura 28.. Modelo cinético de Pseudo primeira Ordem para adsorção do corante AM com concentração de 20%, a temperatura constante de 25 °C.

Tabela 6. Parâmetro cinético segundo os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e ordem geral para ativação com H₃PO₄ com concentração de 85% por 24h.

Parâmetros cinéticos	Amostra		
	500-85%-24h	600-85 %-24h	700-85%-24h
Pseudo-primeira ordem			
q _e (mg/g)	31,853	28,548	39,736
k ₁ (1/min)	0,100	24,680	0,948
R ²	0,936	0,854	0,998
R ² _{ADJ}	0,927	0,833	0,997
SD	12,527	17,653	0,401
Pseudo-segunda ordem			
q ₂ (mg/g)	23,833	28,551	39,230
k ₂ 10 ³ (g mg/min)	-9,119	2,914	1,133
R ²	0,364	0,854	0,990
R ² _{ADJ}	0,274	0,833	0,988
SD	125,491	17,653	1,936
Ordem Geral			
q _n (mg/g)	1,134	49,031	40,140
k _n (h ⁻¹ (g mg ⁻¹) ⁿ⁻¹)	1,070	1,711	0,144
n	0,994	9,037	1,787
R ²	-2,614	0,977	1,000
R ² _{ADJ}	-3,819	0,969	0,999
SD	833,382	3,189	0,071

Para carvões produzidos nas temperaturas de 600 e 700 °C com tempo de 24h com concentração de H₃PO₄ de 85 %, conforme tabela 6, o modelo de ordem geral foi que melhor se ajustou aos pontos experimentais apresentando melhor ajuste com coeficiente de correlação com respectivos valores de R² de 0,977; 1,000. Neste modelamento, os valores de q_e calculado pelo modelo tiveram resultados próximos ao experimental, retornando um modelo bem ajustado. Onde que o modelo cinético de ordem geral expressa que a ordem de um processo de adsorção deve seguir a mesma lógica que uma reação química, em que a ordem da reação é medida experimentalmente, em vez de ficar limitado por um determinado modelo.

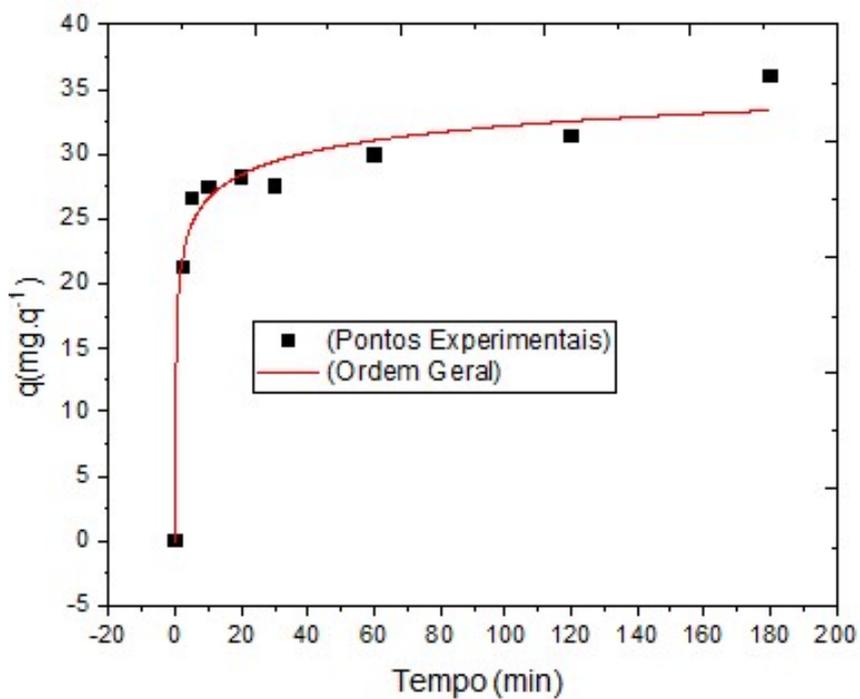


Figura 29.. Modelo cinético de Ordem Geral para adsorção do corante AM com concentração de 85%, a temperatura constante de 25 °C.

Estas informações de cinética encontradas tem um valor significativo para aplicações tecnológicas, já que determina alguns parâmetros para o dimensionamento de equipamentos.

6 CONCLUSÃO

Com base em estudos experimentais foi usado biomassa como alternativa de aproveitamento tecnológico para estudo de obtenção de um CA produzido com resíduo de casca de coco.

O objetivo do presente trabalho foi concluído, onde se buscava produzir um CA de forma adequada e eficaz a fim de atender a adsorção de um corante, após essa obtenção por dois modos, teve por fim a conclusão que o mesmo atendeu os objetivos tanto produzido por pirólise como por adição de ácidos ativação química.

Foram variadas as temperaturas para produção com intervalos de temperatura de pirólise entre 500 e 700 °C e sequente ativação. Baseado nos resultados dos experimentos realizados, onde a amostra tratada a 700 °C com sequente ativação química apresentou área superficial específica máxima de 445 m²/g. Foi demonstrado também que os carvões produzidos em altas temperaturas tiveram melhores resultados de eficiência na adsorção do corante azul de metileno em tempo inferior a 30 minutos.

A Microscopia Eletrônica de Varredura na análise dos adsorventes produzidos para o presente trabalho, demonstrou que a parte externa pode ter característica heterogenia, e estrutura de poros bem desenvolvida conforme análise visual, principalmente para os carvões ativados com ácido, que pode ser atribuída à decomposição de compostos durante o processo de carbonização seguida de ativação química, onde que os matérias produzidos obtiveram deformações que contribuíram para o aumento da remoção de AM.

Na análise de espectros de FTIR foi possível observar a quase completa carbonização dos materiais que foram produzidos em temperaturas maiores e sequente ativação, conforme os espectros apresentados.

Suas bandas foram alterando e desaparecendo conforme o aumento de temperatura e impregnação química, resultando em bandas de intensidades relativamente suaves e baixas. Resultando também em semelhanças de picos suaves para os grupos que foram carvões somente pirolisados, e para os ativados em 500°C, 600°C e 700°C. Por meio destas caracterizações pode se observar a eficácia da remoção de compostos de AM as soluções que foi preparada, onde esses espectros trouxeram a identificação dos principais grupos funcionais presente nas fibras do coco, como C-H, C-O, C=C, O=H, onde que depois de

produzidos foram encontrados alcanos e água, alcoóis ou fenóis, e grupo metila, assim para os bons adsorventes produzidos.

Foi identificada uma relação entre a área superficial específica das amostras com os resultados de adsorção de corante. Tanto nos carvões pirolisados como nos ativados, de maior área superficial específica.

A ativação química provavelmente ocasionou o rompimento das paredes estruturais dos carvões, fenômeno observado mais evidentemente ao se utilizar temperaturas mais altas de pirólise e ácido na concentração de 20%. Contudo, quando se utiliza ácido na concentração de 85%, não se obteve aumento significativo de área superficial específica, indicando que ativar os carvões produzidos com ácido em maior concentração não promoveu uma maior capacidade que tão significativa nas condições utilizadas neste estudo.

Entre os modelos cinéticos aplicados para investigar o processo de adsorção, o modelo cinético de ordem geral foi o que apresentou os melhores ajustes devido aos bons valores dos parâmetros R^2 , R^2_{ajd} para a adsorção de AM.

7 RECOMENÇÃO DE TRABALHO FUTURO

Produzir maior quantidade de material.

Realizar mais repetições de análises para melhor obtenção de resultados.

Aprofundar a pesquisa utilizando outros corantes de indústria da região.

Aplicar isoterma de adsorção no estudo.

Variar quantidade de adsorvente na análise de adsorção de corante.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M. B. Preparação de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na adsorção de Cd (II) e Cu (II). Trabalho de conclusão de curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2013.

ADOBE. Technical Guides. Color Models: CIELAB. Disponível em: <http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html>. Acesso em: 28 abril. 2019.

AHMAD, A.A.; IDRIS, A. Preparation and characterization of activated carbons derived from bio-solid: A review. *Desalination and Water Treatment*, v. 52, n. 25-27, p. 4848–4862, 2014.

AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, Elmsford, v. 35, n. 12, p. 1723-1732, June 1997.

AHMEDNA, M.; MARSHALL, W.E.; RAO, R.M., Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization, *Bioresource Technology*, 71: 103, 2000.

AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M. A. M.; AHMAD, M. N. M.; ALLEN, S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, n. 1, p. 6-13, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705001360>>. Acesso em: 13 dez. 2019

ALENCAR, W.S., LIMA, E.C., ROYER, B., SANTOS, B.D., CALVETE, T., SILVA, E.A., ALVES, C.N., Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX-R from aqueous solution, *Sep. Sci. Technol.*, 47, 513-526, 2012.

ALVES, A. C. M. Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado. 2007. 56 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento do Centro de Tecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science and Technology*. v. 47, p. 185–190, 2004.

ASADULLAH, M.; ASADUZZAMAN, M.; KABIR, M. S.; MOSTOFA, M. G.; MIYAZAWA, T. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 437-443, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 10004 – Resíduos sólidos - classificação, Rio de Janeiro, 2004.

ATKINS, P. W. Físico-Química. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 159 p.

AWOYEMI, A. Understanding the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase onto activated carbon. Master Thesis (Master degree in Chemical Engineering and Applied Science) – University of Toronto, Toronto, 2011.

AYGUN, A, YENISOY-KARAKAS, S., DUMAN, I., "Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties", *Microporous Mesoporous Materials*, v. 66, n. 2-3, pp. 189-195, Dec. 2003.

- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 276, p. 47-52, 2004.
- BAÇAOU, A. et al. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon*, v. 39, p. 425-432, 2001.
- BANSAL, R. C.; DONNET, J. B.; STOECKLI, F. *Active carbon*. New York: 1988.
- BAGHA, A.L.T.; BAHRAMI, H.; MOVASSAGH, B.; ARAMI, M.; MENGER, F.M. Interactions of gemini cationic surfactants with anionic azo dyes and their inhibited effects on dyeability of cotton fabric. *Dyes and Pigments*, v.72, p.331-338, 2007.
- BENASSI, A.C. Caracterizações biométrica, química e sensorial de frutos de coqueiro variedade Anã Verde. 2006. 98 f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2006.
- BORGES, F. M. et al. Desenvolvimento e criação de uma unidade produtiva de carvão ativado. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 21.out.2003, Ouro Preto, MG. Anais... Rio de Janeiro: ABEPRO, 2003. Disponível em:<http://www.abepro.org.br/biblioteca/ ENEGEP2003_TR0502_0601.pdf>. Acesso em: 02 Fevereiro 2020.
- BRAHIM, R. H. H, et al. Physicochemical characterisation of torrefied biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 103, p. 21-30. Sep. 2013.
- BROWN, E. M. *Introduction to thermal analysis techniques and applications*. New York: Chapman and hall, 1988. p. 21.
- BUGIERECK, A. M.; BEHLING, S. M.; FIORI, M. A.; MELLO, J. M. M. de; COLPANI, G. L.; MAGRO, J. D.; "adsorção de corante catiônico por carvão ativado de casca de banana", p. 8246-8253. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2015. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeq2014-1119-20888-156155.
- CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A., Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 2009, 155, 627-636.
- CARDOSO, M. J. Avaliação da Fibra de Coco (mesocarpo do fruto de cocos nucifera l.) como Adsorvente para Remoção do Agrotóxico Parationa Metilica de Meio Aquoso. Catalão Goiás, Unidade acadêmica especial de Química, UFG, 2017. Dissertação de Mestrado.
- CARRIJO, O. A.; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca de coco verde como substrato agrícola. *Hortic. Bras.* V. 20, n.4, 533-535. 2002
- CASTRO, C.S. Preparação de carvão ativado a partir da borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos de meio aquoso. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009
- CATELAN, T. C., & FURLAN MENDES, A. N. (2019). Produção de carvão ativado a partir da palha de milho e posterior utilização para remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos. *brazilian journal of production engineering - bjpe*, 5(3), 139-154. recuperado de http://periodicos.ufes.br/bjpe/article/view/v05n03_11

- CHAROLA, SAMIR & YADAV, RAHUL & DAS, PRASANTA & MAITI, SUBARNA. (2018). Fixed-bed adsorption of Reactive Orange 84 dye onto activated carbon prepared from empty cotton flower agro-waste. *Sustainable Environment Research*. 28. 10.1016/j.serj.2018.09.003.
- CHEN, Y.; YANG, H.; WANG, X.; ZHANG, S.; CHEN, H.; Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature. *Bioresour. Technol.*, v. 107, p. 411–418, 2012.
- CHIANG, Y.C., CHIANG, P.C., HUANG, C.P.: Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. *Carbon* 39, 523–534 (2001)
- CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: Moderna, 1981. Cap. IV: Adsorção, p.29-72. Hunger K. 2003. Industrial dyes - chemistry, properties, applications. Wiley-VCH, Weinheim.
- CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Química, Florianópolis, 2003.
- C. MORENO-CASTILLA, F. CARRASCO-MARIN, E. UTRERA-HIDALGO, AND J. RIVERA-UTRILLA, Activated carbons as adsorbents of sulfur dioxide in flowing air. Effect of their pore texture and surface basicity, *Langmuir* 9, 1378–1383 (1993).
- COELHO, G. F.; GONÇALVES, A. F.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of Agronomic Sciences*, Umuarama, v. 3, n. especial, p. 291-317, 2014.
- CORTEZ, L. A. B. (Org). Biomassa no Brasil e no Mundo. In: Biomassa Para Energia. Campinas-SP: Editora Unicamp, 2008.
- COUTO, G. M. Utilização de Serragem de eucalyptus sp na preparação de carvões ativados dissertação (Mestrado) universidade federal de lavras- UFLA, Lavras 2009.
- DERKACHEVA, O.; SUKHOV, D. Investigation of lignins by FTIR spectroscopy. *Macromolecular Symposia*. v. 265, n. 1, pp. 61-68. May. 2008.
- DEMIRBAS, A. “Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass” *Energy Conver. Manage.*, v. 41, p. 633–646, 2000.
- DENG, HUI & LU, JIANJIANG & LI, GUOXUE & ZHANG, GENLIN & WANG, XUGEN. (2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*. 172. 326-334. 10.1016/j.cej.2011.06.013.
- DINIZ, J. “Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: Produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente”. Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), RS. 2005.
- DUARTE, L.C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B., Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros, *Pesquisas em Geociências*, 30: 3, 2003.

DURAL, M. U.; CAVAS, L.; PAPAGEORGIOU, S. K.; KATSAROS, F. K. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*. v. 168. p. 77-85. 2011.

E. INAM, U.J. ETIM, E.G. AKPABIO & S.A. UMOREN (2017) Process optimization for the application of carbon from plantain peels in dye abstraction, *Journal of Taibah University for Science*, 11:1, 173-185, DOI: 10.1016/j.jtusci.2016.01.003

EL-SAYED, GAMAL & YEHA, MOHAMED & ASAAD, AMANY. (2014). Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resources and Industry*. 7-8. 10.1016/j.wri.2014.10.001.

EZZEDDINE, Z.; GENER, I. B.; POUILLOUX, Y.; HAMAD, H. Removal of methylene blue by mesoporous CMK-3: kinetics, isotherms and thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids*, 223, p. 763 –770, 2016.

FANG, Z.; SMITH JR, R. L. Production of biofuels and chemicals from lignin. Vol. 6. Springer, June 2016, 442p.

FARINELLA, N. V; MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1940–1946, 2007.

FENG, Jiangtao et al. Effect of hydroxyl group of carboxylic acids on the adsorption of Acid Red G and Methylene Blue on TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, Xian, v. 269, p.316–322, June 2015 Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715001461>>. Acesso em: 27 set. 2019

FERNANDES, K. A. Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água. *Revista da Graduação da PUC*, v. 3, n. 2, 2010. Disponível em: <<http://revistaseletronicas.pucrs.br/ojs/index.php/graduacao/article/view/7906>>. Acesso em: 10 set. 2019.

ERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2005.

FERNANDES, F. L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa, 2008.

FAOSTAT. Colheitas (Crops). Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Acesso em: 05 dez. 2019.

FERREIRA, A.B.¹; FOLETTO, E.L.¹; JAHN, S.L.¹; COLLAZZO, G.C.¹ et al. Produção de biochar a partir de pirólise de biomassas e sua aplicação como adsorvente.. In: 22^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Foz do Iguaçu. 22^o CBECiMat, 2016.

FIOL, N.; ESCUDERO, C.; VILLAESCUSA, I. Chromium sorption and Cr (VI) reduction to Cr (III) by grape stalks and yohimbe bark. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5030–5036, 2008.

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. L. R. L.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G. Textile dye removal from aqueous solutions by

malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.124, p.329-336, feb. 2016.

FOGLER, H.S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, ed. 3, Prentice – Hall PTR, 1998.

FREITAS, J.C.C. “Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais”. Rio de Janeiro, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Tese doutorado, 173, 2000.

GE, Y., MURRAY, P., HENDERSHOT, W.H., 2000. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environ. Pollut.* 107, 137–144.

GLASSER, E. W. G. “Lignin – Properties and Materials”, American Chemical Society, Washington, DC, 1989.

GÓMEZ-SERRANO, V.; PIRIZ-ALMEIDA, F.; DURÁN-VALLE, C. J.; PASTOR-VILLEGAS, J. Formation of oxygen structures by air activation: a study by FT-IR spectroscopy. *Carbon*, Oxford, v. 37, p. 1517-1528, 1999.

GRAY, M.R.; COORCORAN, W.H.; & GAVALAS, G.R. Pyrolysis of a wood derived material, *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.* 24, 646, 1985.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis *Química Nova*, v.23, n.1, 2000, pp.71-78.

GUO, J.; LUA, A. C., Effect of surface chemistry on gas-phase adsorption by activated carbon prepared from oil-palm stone with pre-impregnation, *Separation and Purification Technology*, 18: 47, 2000.

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A., Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 100: 12, 2007.

GUO, Y; CHEN, L.; MA, D.; YE, D.; HUANG, B. Promotion effect of adsorbed water/OH on the catalytic performance of Ag/activated carbon catalysts for CO preferential oxidation in excess H₂. *Journal of Energy Chemistry*, v. 22, p. 591–598, 2013.

GUSMÃO, K. A. G., “Estudo de adsorção em solução aquosa de dois corantes catiônicos e uma eteramina usando bagaços de cana modificados quimicamente. ” *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 2011.

HAINES, P. J. *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems*. New York: 1^a ed., Blackie academic professional, 1995. p. 22.

HAMDAOUI, OUALID & CHIHA, MAHDI. (2007). Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Wheat Bran. *Acta Chimica Slovenica*. 54. 407–418.

HAMZA, U. D.; NASRIA, N. S.; AMIN, N. A. S; MOHAMMED, J.; ZAIN, M. H. Characteristics of oil palm shell biochar and activated carbon prepared at different carbonization times. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 17, p. 7999-8006, 2016.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. *Thermal analysis*. New York: John Wiley Sons, 1994. p. 38.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE. G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D.C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. V. 19, n. 7, p. 705–710, 2015.

HO, Y.S. MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dyes from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 76, Maio 1998. Disponível em: << <http://repository.ust.hk/ir/Record/1783.1-24998>>>. Acessado em: 14 de Mai, de 2020.

HO, Y.S., MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, Vol.70,1998.Disponível em:<<http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHOEnglish/Publications/PDF/Che%20Eng%20J70,%20115.pdf>>>. Acessado em: 14 de Mai, de 2020.

HO, Y.S., MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 76, 1998d. Disponível em: << <http://repository.ust.hk/ir/Record/1783.1-29301>>>. Acessado em: 14 de Mai, de 2020

HO, Y.S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, Vol.34, and 1999.Disponível em :<< [p://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125)>>. Acessado em: 14 de Mai, de 2020

HO, Y.S.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Wat Res.*, v. 29, n. 5, p. 1327-1332, 1995.

HUNGER, K., 2003. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH, Weinheim: Cambridge.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J., *Active Carbon*. Chichester: Ellis Horwood, 1991.

KARNITZ, O. J. Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do EDTA. Uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa. 2007. 128 Tese (Mestrado em Recursos Hídricos), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.2007.

KLAUTAU, J. V. P. Análise Experimental de uma Fornalha a lenha de Fluxo Cocorrente Para Secagem de Grãos. 2008. Dissertação (mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) PPGERHA, UFPR. Curitiba: 2008.

LARISSA A., S; A, COSTA ALEXANDRINO; M., SANTANA E SILVA; C., P., SOUZA et al. Síntese e caracterização de carvão ativado obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar. In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA Química, 2016, Anais eletrônicos... Campinas, Galoá, 2020. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/sintese-e-caracterizacao-de-carvao-ativado-obtido-a-partir-do-bagaco-de-cana-de-acucar->> Acesso em: 20 mai. 2020.

LEAL, Paulo. V. B; GREGÓRIO, Airton M; OTONI, Emiret; SILVA, Paulo R. da; KRAUSER, Maíke de O; HOLZBACH, Juliana C. Estudo da Adsorção do Corante Azul de Metileno em Resíduos de Babaçu. *Journal of Biotechnology and Biodiversity*. Gurupi, v. 3, n.4, p. 166-171, Nov. 2012.

LEÃO, ROSINEIDE MIRANDA (2012). Tratamento Superficial de Fibras de Coco e Aplicação em Materiais Compósitos como Reforço do Polipropileno. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM.DM-168ª/2012. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, DF, 89 p.

LEÃO, R. M. Composites from coconut fibers with polypropylene and their thermal properties. In: 1st Brazilian Conference on Composite Materials - BCCM1; 2012.

- LETTERMAN, R.D. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1999. 1 v.
- LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M., Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. In Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications: Carbon Nanostructures, Bergmann, C. P.; Machado, F. M., Eds. Springer International Publishing Switzerland: 2015.
- LORA, E. E. S.; AYARZA, J. A. C. Gaseificação. CORTEZ, Luis Augusto Barbosa (Org). In: Biomassa Para Energia. Campinas-SP: Editora Unicamp, 2008. p. 241-327.
- LOPES, E. C. N.; ANJOS, F. S. C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg (II) with thin chitosan membranes. Journal of Colloid and Interface Science, v. 263, n. 2, p. 542–547, 2003.
- MACEDO, J. S. Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco material: carbono ativado mesoporoso. 2005. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Pós-Graduação em Química, São Cristóvão, 2005.
- MANGUEIRA, E. S. V. Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da Baía (Cocos nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin. 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, João Pessoa, 2014.
- MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. Química Nova, v. 36, n. 5, p. 680–685, 2013.
- MARTINS, Ayrton F. et al . Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. Quím. Nova, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 873-878, Aug. 2007. Available from http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000400021&lng=en&nrm=iso.access on 20 ,Mai 2020. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000400021>.
- MARSH, Harry (Ed.). Activated carbon compendium. London: Elsevier, 2001
- MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water. Journal of Hazardous Materials, n. 137, p. 762-811, 2006.
- MOHANTY, K.; DAS, D.; BISWAS, M. N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation. Chemical Engineering Journal 2005, 115, 121
- MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.R. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects, v. 241, p. 18–25, 2004.
- MORAVIA, W. G. Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas. 2007. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais–UFMG. Belo Horizonte.

- NAKAGAWA, Y.; MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H_3PO_4 and $ZnCl_2$. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 103, p. 29–34, 2007.
- NAMASAVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water. *Desalination*, Amsterdam, v. 219, n.1/3, p. 1-13, jan. 2008.
- NAMASAVAYAM, C.; SANGEETHA, D., Removal and recovery of vanadium (V) by adsorption onto $ZnCl_2$ activated carbon: Kinetics and isotherms, *Adsorption*, 12: 103, 2006.
- NAMASAVAYAM, C.; SANGEETHA, D.; GUNASEKARAN, R., Removal de anions, Heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto a new activated carbon from *Jatropha Husk*, an agro-industrial solid waste. *Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection*, 85(B2): 181, 2007.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014, 256 p. NIMZ, H. Beech Lignin – Proposal of a Constitutional Scheme. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 13, n. 5, p. 313-321, 1974
- NOBRE, J. R. C.; CASTRO, J. P.; BIANCHI, M. L.; BORGES, W. M. S.; TRUGILHO, P. F.; MOULIN, J. C.; NAPOL, A. Caracterização do carvão ativado produzido a partir de serragens de maçaranduba. *Sci. For.*, Piracicaba, v. 43, n. 107, p. 693-702, set. 2015.
- NOGUEIRA, M. F. M. Biomassa Energética: Caracterização da Biomassa. Palestra Proferida na I Escola de Combustão, Florianópolis – SC 2007.
- NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. (2008). Caracterização Energética da Biomassa Vegetal. BARRETO, Eduardo José Fagundes (Coord). *Combustão e Gaseificação da Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia*. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. p. 52-63.
- PATHANIA, D.; SHARMA, S.; SINGH, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, p. 1445 – 1451, 2017.
- PATRICIA D. DE COSTA, A LUANA M. FURMANSKI, B LUCAS DOMINGUINI: Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. p. 1272-1285. *Revista virtual de Química*. 7, n.4 J. ISSN web. Santa Catarina, 2015
- PAVANELLI, Sérgio Pinton. Degradação de corantes da indústria alimentícia por processos oxidativos e redutivos: monitoramento por espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS). 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Química, Belo Horizonte, 2010.
- PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry. 3 ed. Austrália: Brooks/cole, Thomson Learning, 2001.
- PENEDO, W. R. “Uso da madeira para fins energéticos. ” Belo Horizonte. Fundação CETEC, 1980.
- PEREIRA, E., OLIVEIRA, L. C. A., VALLONE, A., SAPAG, K., PEREIRA, M. “Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de $FeCl_3$ como agente ativante”. *Quím. Nova* vol.31 no.6 São Paulo, 2008.

PEREIRA, E. I. Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

PEREIRA, L. G. Catalisadores para HDS de combustíveis obtidos pelo método dos precursores poliméricos. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2005. Tese de doutorado, 145 p.

PHILIPP, P; D'ALMEIDA, M.L. O. Celulose e Papel. Volume I. Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – Centro Técnico em celulose e papel. São Paulo, 1988, segunda edição.

PINO, G. A. H. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera). 2005. 113. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2005.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; CASTRO 150 MUNIZ, A.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; TASCÓN, J. N. D., Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material, Carbon, 45: 1941, 2007

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; ALONSO, A. M., Surface chemistry of phosphorous-containing carbons of lignocellulosic origin, Carbon, 43: 2857, 2005.

QUÍMICA NOVA INTERATIVA – SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. VermelhoCongo. Disponível em: <http://qnint.sbg.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=joOWv_EerlAEsCsuT26nZ83MWj4m1Q4JnnTZRxywpN9QnfG56mG0q0IbiI7D4FYPT1EtaYjV0b dZDSn490WgA>. Acesso em: 28/05/2020.

RAULINO, G. S. C. Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca de coco verde. 2011. 110 f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil – Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de concentração – Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2011.

RAYMUNDO-PIÑERO, E.; CAZORLA-AMORÓS, O.; LECEA, B.; LINARES-SOLANO, A. Factors controlling the SO₂ removal by porous carbons: relevance of the 802 oxidation step. Carbon, v. 38, p.335-344, 2000.

REINOSO, R. F.; MARSH, H. Activated carbon. 1. ed. London: Elsevier, 2006.

REINOSO, F. R. Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Espanha: CYTED, 2004.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. Química Nova, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n7/v35n7a16.pdf>>. Acesso em: 2 set. 2019.

RODRIGUES, K.V, CARLA.B, BÁRBARA P-,WANDERLEY.C, IOLANDA. (2010). Viabilidade do tratamento de água residuária sintética têxtil em reator aeróbio de leito fixo. Engenharia Sanitaria E Ambiental - ENG SANIT AMBIENT. 15. 10.1590/S1413-41522010000100012.

ROUSSEAU, R. W. Handbook of separation process technology. New York: John Wiley & Sons, 1010 p., 1987.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. Cell Wall Chemistry. Capítulo 03 do livro Handbook of Wood Chemistry and Wood

- Composites. Editado por Roger M. Rowell. Editora Taylor & Francis Group. New York, 2005.
- RUTHVEN, Douglas M. Principles of adsorption and adsorption processes. New Brunswick : John Wiley & Sons, 1984.
- SAEED, A.; IQBAL M.; ZAFAR, S.I. Immobilization of *Trichoderma viride* for enhanced methylene blue biosorption: batch and column studies, *J. Hazard. Mater.*, v.168, p. 406–415, Feb. 2009
- SAI, P. M. S.; KRISHNAIAH, K., Development of the pore-size distribution in activated carbon produced from coconut shell char in a fluidized-bed reactor, *Industrial Eng. Chemistry. Resourch*, 44: 51, 2005.
- SALGADO, B.C.B et al. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). *Eng Sanit Ambient.*, Fortaleza, v. 14, n. 1, p. 1 – 8, jan/mar 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v14n1/v14n1a01.pdf>>. Acesso em 21 nov 2019.
- SANTOS, W. S.; ROCHA, R. D. C. Utilização de adsorventes naturais (pinha de *Pinus taeda*) no processo de remoção do corante laranja reativo. *Syn. scy. UTFPR*, Pato Branco, v. 10, n. 1, p. 123–130, 2015.
- SANTOS, E. B.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; BARRETO, L. S. Caracterização de escamas do peixe piauí (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de Cu (II) de meio aquoso. *Química Nova*, Vol. 32, N. 1, p. 134-138, 2009.
- SANTOS, M. S. Propriedades térmicas e mecânicas de materiais reciclados a base de PET pós consumo e cargas de coco. Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas, UFRJ, 2002. Dissertação de Mestrado.
- SANTOS, I. D. “Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica, contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. ” Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília. Brasília, DF. 2008.
- SANTOS, G. B.; TEDESCO, L. D.; RAVANI, R. T.; FRAGA, T. R. A.; HALASZ, M. R. T.; "Produção de Carvão ativado a partir da Casca de Café", p. 487-492. In: *Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n.3]. ISSN Impresso: 2446-8711. São Paulo: Blucher, 2015.
- SHAWABKEH, R.A.; Rockstaw, D.A.; Bhada, R.K., Copper and strontium adsorption by novel carbon material manufacture from pecan shells, *Carbon*, v.40, p.781-6, 2002.
- SHAWABKEH, R. A.; TUTUNJI, M. F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. *Appl. Clay Sci.*, 24, 111, 2003.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- SCHEER, A. P. Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. Campinas, 2002, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.
- SCHETTINO JUNIOR, M. A. Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH. 2004. 79 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.
- SCHIFFINO, J. Apostila de Físico-química III. Porto Alegre: UFRGS, 2005.

- SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. 2008. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.
- SEN GRUPTA, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, p. 39-58, 2011.
- SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. Active carbon: manufacture, properties and applications. New York: Elsevier, 1970.
- SOARES, LARISSA AZEVEDO. Síntese, ativação e caracterização de carvão obtido a partir de bagaço de cana de açúcar e avaliação da capacidade de adsorção. 2014. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.
- SOARES, A. G. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. 136 p. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- SOUZA, T. & JESUS, E.. (2017). Obtenção e caracterização de carvão ativado sintetizado a partir da casca do maracujá amarelo (*passiflora edulis*) visando à remoção de fenol. 1280-1288. 10.5151/chemeng-cobeqic2017-232.
- SUN, C.; ZHAO, J.; XU, H.; SUN, Y.; ZHANG, X.; SHEN, J.; *J. Electroanal. Chem.* 1997, 435, 63.
- TANG, J.; ZHU, W.; KOOKANA, R.; KATAYAMA, A. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2013. v. 116, n. 6, p. 653 - 659.
- TOLEDO, B. L., GARCIA, M. A. F., UTRILLA., J. R., CASTILLA, C. M. FERNÁNDEZ F.J.V., Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 39: 6246, 2005.
- WANG, L.; LI, J. Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. *Industrial Crops and Products*, v. 42, p. 153-158, 2013.
- WU, F.; et al. Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 283, p. 49-56, 2005.
- YANG, K.; PENG, J.; SRINIVASAKANNAN, C.; ZHANG, L.; XIA, H.; DUAN, X., Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating, *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6163–6169, 2010.
- YANG, T.; LUA, A.C. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267: 408, 2003.
- YANG, X; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, n. 1, p. 25-34, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.093>
- YANG, J.; YU, M.; CHEN, W. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, New York, v. 21, p. 414-422, Jan. 2015.
- ZOGORSKY, J.S.; FAUST, S.D.; HASS, J.H. Jr, The Kinetics adsorption of phenols by granular activated carbon, *Journal of colloid and Interface Science*, v 55, nº02, p 329341, 1976.