

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Utilização de Materiais a base de Biocarbono
Ativados derivados da semente de Tucumã,
como adsorventes para remoção de
contaminantes emergentes.

Cibele Sant'Anna Umpierres

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Junho de 2021.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Utilização de Materiais a base de Biocarbono
Ativados derivados da semente de Tucumã,
como adsorventes para remoção de
contaminantes emergentes.

Cibele Sant'Anna Umpierres

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Éder Cláudio Lima, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Junho de 2021.

*Dedico este trabalho a minha mãe Maria Luiza por
todo suporte, apoio e amor dado a mim em todos
os momentos de minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha mãe Maria Luiza, por todo suporte, carinho, apoio e paciência durante este processo de aprendizado. Gostaria de agradecer também a minha psiquiatra Vanessa que sempre esteve ao meu lado me incentivando a continuar, que teve paciência em ouvir todas as minhas preocupações e que me ajudou a chutar as pedras que estavam no meu caminho.

Ao meu orientador, Éder Cláudio Lima, que acreditou no meu trabalho, confiou em mim e enriqueceu minha formação profissional. Aos meus colegas do LATAMA que foram essenciais durante toda esta jornada, em especial Diana, e Pascal que fizeram toda diferença nos dias do laboratório, muito obrigada pelas risadas, compreensão e amizade. Aos professores da Pós-Graduação em Ciência dos Materiais por todos os ensinamentos divididos.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela infraestrutura.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado.

Produção Científica de Cibele Santanna Umpierres no Grupo Latama

Artigos Científicos.

1. Prola, L.D.T., Acayanka, E., Lima, E.C., Umpierres, C.S., Vaghetti, J.C.P., Santos, W.O., Laminsi, S., Njifon P.T., “Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution” **Industrial Crops and Products**, 2013, v.46, pp. 328-340. **DOI:** [10.1016/j.indcrop.2013.02.018](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.02.018)
2. Adebayo, M.A., Prola, L.D.T., Lima, E.C., Puchana-Rosero, M.J., Cataluña, R., Saucier, C., Umpierres, C.S., Vaghetti, J.C.P., da Silva, L.G., Ruggiero, R., Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by inefficiently chemically modified with aluminium and manganese, **Journal of Hazardous Materials**, 2014, v.268, pp.43-50. **Doi:** [10.1016/j.jhazmat.2014.01.005](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.005).
3. Saucier, C., Adebayo, M.A., Lima, E.C., Prola, L.D.T., Thue, P.S., Umpierres, C.S., Puchana-Rosero, M.J., Machado, F.M., Comparison of a homemade Bacury shell activated carbon with MWCNT for the removal of Brilliant Blue FCF food dye from aqueous solutions, **Clean: Air, Soil, Water**, 2015, v.43, pp.1389–1400. **DOI:** [10.1002/clen.201400669](https://doi.org/10.1002/clen.201400669)
4. Puchana-Rosero, M.J., Adebayo, M.A., Lima, E.C., Machado, F.M., Thue, P.S., Vaghetti, J.C.P., Umpierres, C.S., Gutterres, M., Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 2016, v.504, pp 105-115. **DOI:** [10.1016/j.colsurfa.2016.05.059](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.059).
5. Umpierres, C.S., Prola, L.D.T., Adebayo, M.A., Lima, E.C., dos Reis, G.S., Kunzler, D.D.F., Dotto, G.L., Arenas, L.T., Benvenuti, E.V., Mesoporous Nb₂O₅/SiO₂ material obtained by sol-gel method and Efficient as adsorbent of Crystal Violet dye, **Environmental Technology**, 2017, v38, pp566-578. **Doi:** [10.1080/09593330.2016.1202329](https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1202329).
6. Jauris, I.M., Matos, C.F., Zarbin, A.J.G., Saucier, C., Lima, E.C., Umpierres, C.S., Fagan, S.B., Zanella, I., Machado, F.M. Adsorption of anti-inflammatory nimesulide by graphene materials: a combined theoretical and experimental study, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2017, v.19. pp.22099-22110. **DOI:** [10.1039/C7CP04272H](https://doi.org/10.1039/C7CP04272H)
7. Leite, A.J.B., Lima, E.C., dos Reis, G.S., Thue, P.S., Saucier, C., Rodembusch, F.S., Dias,

- S.L.P., Umpierres, C.S., Dotto, G.L., Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient removal of acid red 1 dye from aqueous solutions, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, **2017**, v.5, pp 4307-4318. [Doi: 10.1016/j.jece.2017.08.022](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.022).
8. Umpierres, C.S., Thue, P.S., Lima, E.C., dos Reis, G.S., de Brum, I.A.S., de Alencar, W.S., Dias, S.L.P., Dotto, G.L., Microwave activated carbons from Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions, **Environmental Technology**, **2018**, v.39, pp.1173-1187. [Doi.10.1080/09593330.2017.1323957](https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1323957)
9. Leite, A.B., Saucier, C., Lima, E.C., dos Reis, G.S., Umpierres, C.S., Mello, B.L., Shirmardi, M., Dias, S.L.P., Sampaio, C.H., Activated carbons from avocado seed: Optimization and application for removal several emerging organic compounds, **Environmental Science and Pollution Research**, **2018**, v.25, pp.7647–7661.. [doi:10.1007/s11356-017-1105-9](https://doi.org/10.1007/s11356-017-1105-9).
10. Kasperiski, F.M., Lima, E.C., Umpierres, C.S., dos Reis, G.S., Thue, P.S., Lima, D.R. Dias, S.L.P., Saucier, C., da Costa, J.B., Production of porous activated carbons from *Caesalpinia ferrea* seed pod wastes: Highly ivficiente removal of Captopril from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, **2018** v.197, pp. 919-929. Autor Correspondente: E.C. Lima. [Doi:10.1016/j.jclepro.2018.06.146](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.146).
11. De Oliveira Carvalho, C., Rodrigues, D.L.C., Lima, E.C., Umpierres, C.S., Caicedo, D.F., Machado, F.M., Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Ciprofloxacin by Activated Carbon Produced from Jerivá (*Syagrus Romanzoffiana*), **Environmental Science and Pollution Research**, **2019**, v.26, pp.4690-4702. [Doi:10.1007/s11356-018-3954-2](https://doi.org/10.1007/s11356-018-3954-2).
12. Lima, D.R., Lima, E.C., Umpierres, C.S., Thue, P.S., El-Chaghaby, G.A., da Silva, R.S., Pavan, F.A., Dias, S.P., Biron, C. Removal of amoxicillin from simulated hospital effluents by adsorption using activated carbons prepared from capsules of cashew of Para, **Environmental Science and Pollution Research**, **2019**, v.26, pp. 16396–16408. [DOI: 10.1007/s11356-019-04994-6](https://doi.org/10.1007/s11356-019-04994-6).
13. Lima, D.R., Gomes, A.A., Lima, E.C., Umpierres, C.S., Thue, P.S., Panzenhagen, J.C.P., Dotto, G.L., El-Chaghaby, G.A., de Alencar, W.S. Evaluation of efficiency and selectivity in the sorption process assisted by chemometric approaches: Removal of emerging contaminants from water, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **2019**, v.218, pp 366-373.

[Doi.org/10.1016/j.saa.2019.04.018](https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.04.018).

14. Lima, D.R., Hosseini-Bandegharai, A., Thue, P.S., Lima, E.C., de Albuquerque, Y.R.T., dos Reis, G.S., Umpierres, C.S., Dias, S.L.P., Tran, H.N. Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **2019** v.583, article 123966. [Doi:10.1016/j.colsurfa.2019.123966](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123966).
15. Thue, P.S., Umpierres, C.S., Lima, E.C., Lima, D.R., Machado, F.M., dos Reis, G.S., da Silva, R.S., Pavan, F.A., Tran, H.N. Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed and nickel(II) chloride and zinc(II) chloride. Application for removal of Nicotinamide and Propanolol. **Journal of Hazardous Materials**, **2020**, v.398, article 122903. [Doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122903](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122903)

Depósito de Patentes

1. Eder C. Lima, Pascal S. Thue, Silvio L.P.Dias, Cibele S. Umpierres, Janaína B. da Costa, Anderson J.B. Leite, Gabriel Vanni, **CARVÃO ATIVADO ADSORVENTE E DE ALTA MAGNETIZAÇÃO, PROCESSO DE OBTENÇÃO E USO DO CARVÃO ATIVADO ADSORVENTE E DE ALTA MAGNETIZAÇÃO**. Número do Processo: [BR1020180681303](#); Número da Petição [870180127855](#). Depositante: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CNPJ: 92.969.856/0001-98. **Data do depósito 06/09/2018**.
2. Eder C. Lima, Cibele S. Umpierres, Pascal S. Thue, Silvio L.P. Dias, Diana R. Lima. **Carvão Ativado Magnético, Processo De Obtenção De Carvão Ativado Magnético e Usos De Carvão Ativado Magnético**. Número do Processo: [BR 10 2019 018546 5](#). Número da Petição. [Petição 870190087992](#). Depositante: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CNPJ: 92.969.856/0001-98. **Data do depósito 06/09/2019**.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES E O MEIO AMBIENTE.....	17
2.2 MÉTODO DE ADSORÇÃO	18
2.2.1 Influência do pH.....	20
2.2.2 Efeito da dosagem do adsorvente.....	20
2.2.3 Efeito da Concentração inicial do contaminante.....	21
2.2.4 Efeito da Temperatura.....	22
2.2.5 Isotermas de Adsorção	22
2.2.5.1 Modelo de Langmuir	24
2.2.5.2 Modelo de Freundlich.....	25
2.2.5.3 Modelo de Liu	25
2.2.6 Estudo Termodinâmico.....	26
2.2.7 Cinética de Adsorção	27
2.2.7.1 Modelo cinético de Ordem geral	28
2.2.7.2 Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem.....	30
2.2.7.3 Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem	30
2.2.7.4 Modelo de Difusão Intra-partícula	31
2.3 CARVÃO ATIVADO	32
2.3.1 Biossorventes.....	35
2.3.2 Tucumã (<i>Astrocaryum aculeatum</i>)	35
2.4 PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	36
2.4.1 Ativantes químicos	36
2.4.2 Tratamentos não térmicos	37
2.4.3 Tratamentos térmicos	37
2.4.3.1 Pirólise em Forno Convencional e Forno de Microondas	39

3 PARTE EXPERIMENTAL	41
3.1 ARTIGO TUCUMÃ	41
3.1.1 Adsorvato e Adsorventes	41
3.1.1.1 Fenol	41
3.1.1.2 Preparação dos Adsorventes	42
3.1.2 Caracterização dos Adsorventes	42
3.1.2.1 Estudos de Adsorção	42
3.1.2.2 Modelos de Cinética	43
3.1.2.3 Modelos de Isotermas	43
3.1.2.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	43
3.1.2.5 Determinação do Potencial de Carga Zero	43
3.1.2.6 Acidez e Basicidade Total	44
3.1.2.7 Controle de Qualidade e Avaliação Estatística dos Parâmetros Cinéticos e Isotérmicos	44
3.1.2.8 Simulação de Efluente Industrial.....	45
3.2 PATENTE	46
3.2.1 Preparação dos Carvões Ativados Magnéticos	46
3.2.2 Caracterização Magnética	48
3.2.3 Difração de Raio X	48
3.2.4 Estudo de Adsorção	48
3.3 ARTIGO TUCUMÃ E PATENTE	49
3.3.1 Caracterizações Comuns entre os dois Trabalhos	49
3.3.1.1 Análise Elementar.....	49
3.3.1.2 Propriedades Texturais	49
3.3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
3.3.1.4 Análise Termogravimétrica	49
4 RESULTADOS	50

4.1 ARTIGO TUCUMÃ	50
4.1.1 Área Superficial e Porosidade.....	50
4.1.2 Análises de SEM.....	52
4.1.3 Análise de TGA.....	53
4.1.4 Análise Elementar	55
4.1.5 Análise FTIR.....	54
4.1.6 Ponto de Carga Zero (pH_{pzc}), Acidez e Basicidade Total (Titulação de Boehm) e Hidrofobicidade/Hidrofilicidade.....	56
4.1.7 Cinética de Adsorção	58
4.1.8 Isotermas de Equilíbrio	60
4.1.9 Comparação da Capacidade de adsorção de diferentes adsorventes.....	61
4.1.10 Efeitos dos parâmetros termodinâmicos em relação as temperaturas..	62
4.1.11 Simulação de Efluente Fenólico	64
4.2 PATENTE.....	65
4.2.1 Magnetização	65
4.2.2 Propriedades Texturais	66
4.2.3 Análises de SEM.....	68
4.2.4 Análises de TGA	68
4.2.5 Análise Elementar	69
4.2.6 Análises de DRX.....	70
4.2.7 – Teste de Adsorção.....	71
5 CONCLUSÃO.....	73
5.1 ARTIGO TUCUMÃ	73
5.2 PATENTE CARVÃO MAGNÉTICO	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Transporte por difusão externa e difusão intra-partícula de um adsorvato em uma partícula de adsorvente.....	20
Figura 2 – Tipos de isoterma de Adsorção.....	24
Figura 3 – (A) Modelo indicando que a estrutura de um carvão ativo é formada por camadas de átomos de carbono (camadas defeituosas de grafeno) dispostas de forma desordenada, mas com certo paralelismo. (B) Modelo da estrutura de um carvão ativo ilustrando a sua porosidade e as funcionalidades na sua superfície (O, S, N).....	33
Figura 4 – A: Fórmula estrutural do 2-nitrofenol. B: otimização tridimensional da fórmula estrutural do 2-nitrofenol.....	41
Figura 5 – Representação resumida da produção dos carvões magnéticos de tucumã.....	47
Figura 6 – Imagens MEV de (A) CAT-1.0; (B) CAT-1.5 e (C) CAT-2.0.....	52
Figura 7 – Curvas TGA de (A) CAT-1.0; (B) CAT-1.5 e (C) CAT-2.0.....	53
Figura 8 – Curvas FTIR de: (A) CAT-1.0; (B) CAT-1.5 e (C) CAT-2.0.....	55
Figura 9 – pH no ponto de carga zero para as amostras de carvão ativado.....	57
Figura 10 – Curva Cinética de adsorção (A) CAT-1.0; (B) CAT-1.5 e (C) CAT-2.0. Temperatura foi fixada em 25°C, concentração de adsorvente 4.0 g L ⁻¹ ; pH inicial 7.0.....	59
Figura 11 – Isotherma de adsorção de 2-nitrofenol a 50°C dos CAs: (A) CAT-1.0; (B) CAT-1.5 e (C) CAT-2.0.....	60
Figura 12 – Espectro UV/Vis da simulação dos efluentes A e B antes e depois do tratamento com os três CAs.....	64
Figura 13 – Curvas de Magnetização para CMT-0, CMT-1.5, CMT-2.0 e CMT-2.5.....	66
Figura 14 – A) Isothermas de adsorção e dessorção de N ₂ . B) Distribuição do tamanho de poros pelo método DFT.....	67
Figura 15 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM). A) CMT-1,5; B) CMT-2,0; C) CMT-2,5.....	68
Figura 16 – Curvas termogravimétricas (TG) e derivada da perda de massa em função da temperatura. A) CMT-1,5; B) CMT-2,0; C) CMT-2,5.....	69
Figura 17 – Difractogramas de raios X para as amostras de CMT-1,5, CMT-2,0 e CMT-2,5.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química da simulação de efluentes.....	46
Tabela 2 – Propriedades texturais dos carvões de tucumã.....	50
Tabela 3 – Bandas vibracionais FTIR de CMT-1.0, CMT-1.5 e CMT-2.0.....	54
Tabela 4 – Hidrofobicidade/hidrofilicidade (HI), composição elementar e grupos ácidos e básicos na superfície dos carvãoativados.....	58
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos para adsorção de 2-nitrofenol com CAs.....	59
Tabela 6 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Liu para adsorção de 2-nitrofenol com os CAs.....	61
Tabela 7 – Capacidade de adsorção máxima de diferentes adsorventes utilizados para a remoção de diferentes compostos fenólicos.....	62
Tabela 8 – Parâmetros Termodinâmicos para adsorção de 2-nitrofenol com os CAs.....	63
Tabela 9 – Propriedade texturais dos carvões ativos magnéticos.....	67
Tabela 10 – Composição elementar e química dos carvões magnéticos com alta área superficial.....	70
Tabela 11 – Teste de adsorção de fármacos, amins aromáticas e fenóis com os carvões magnéticos de alta área superficial.....	72

ABREVIATURAS

CA – Carvão Ativado
CAs – Carvões Ativados
CAT – Carvão Ativado de Tucumã
CMT – Carvão Magnético de Tucumã
BET - Brunauer, Emmett e Teller
BJH - Barrett, Joyner e Halenda
 S_{BET} - Área superficial específica determinada pelo método de BET
SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS - Espectroscopia por dispersão de *raios X*
UV-VIS - Ultravioleta-Visível
POA - Processos oxidativos avançados
OR - Osmose reversa
NF - Nanofiltração
MF - Microfiltração
MCF - Filtração por membrana de cartucho
UF - Ultrafiltração
UV – Ultravioleta
BV - Banda de valência
BC - banda de condução
 $Q_{m\acute{a}x}$ – quantidade máxima de adsorvato adsorvido pelo material
 ΔG° – variação da energia livre de Gibbs padrão
 ΔH° – variação de entalpia padrão
 ΔS° – variação de entropia padrão

RESUMO

A tese em questão apresenta um artigo científico e uma patente que abordam sobre preparação, caracterização e aplicação de carvões ativados (CAs) desenvolvidos a partir da semente de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) preparados para adsorção de alguns contaminantes emergentes a partir de soluções aquosas.

No artigo científico desenvolvido a partir da semente de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) foram preparados carvões ativados (CAs) para adsorção de 2-nitrofenol a partir de soluções aquosas. Os CAs foram caracterizados por análise elementar, FTIR, isothermas de adsorção/dessorção de N₂, TGA, Hidrofobicidade/Hidrofilicidade, e quantidade total de grupos ácidos e básicos. Os CAs mostraram ter superfícies hidrofílicas e eles apresentaram alta área superficial específica (S_{BET} até 1318 m² g⁻¹). Nos estudos de otimização dos parâmetros, a remoção máxima foi obtida em pH 7, o tempo de contato foi de 30 min, a dose de adsorvente foi de 1,5 gL⁻¹ e temperatura foi de 50°C. O Modelo Cinético de Ordem Geral e o Modelo de Isotherma de Liu foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais com uma capacidade de adsorção máxima de 1382 mg g⁻¹ a 50°C. O efeito da temperatura e estudos termodinâmicos revelaram que o processo de adsorção do 2-nitrofenol sobre os CAs é dependente da temperatura, a adsorção é exotérmica e ocorre de maneira espontânea. Sobre a aplicabilidade dos CAs para tratamento de efluentes simulados, o carvão ativado de semente de tucumã apresentou um excelente resultado quanto ao tratamento de efluentes simulados, evidenciando sua alta eficiência para adsorção de compostos fenólicos. Os carvões ativados de sementes tucumã mostraram-se eficazes e altamente eficientes para remoção eficiente de 2-nitrofenol a partir de soluções aquosas.

Em relação à patente desenvolvida, foram preparados três carvões ativados da semente de tucumã juntamente com cloreto de níquel, o que acarretou CAs com propriedades magnéticas e alta área superficial. A patente descreve a caracterização destes materiais com área superficial específica que variaram de 1132 a 775 m² g⁻¹. A saturação de magnetização alcançou valores M_s= 7,14, 8,29, 13,29 emu g⁻¹ para os materiais, caracterizando uma alta magnetização. As isothermas de adsorção/dessorção de N₂ indicaram que as amostras dos carvões magnéticos de tucumã (CMT) apresentam estruturas porosas formadas por microporos e mesoporos. Além disso, os materiais apresentaram alto teor de carbono em sua composição e foram caracterizados como hidrofílicos. Sendo assim, os novos materiais se mostraram altamente eficazes para a remoção de contaminantes orgânicos emergentes de efluentes aquosos.

Palavras-chave: Semente de tucumã; carvão ativado; material magnético; adsorção; contaminantes emergentes.

ABSTRACT

This thesis consists of one scientific paper and one patent addressing the preparation, characterization, and application of activated charcoal (CAs) developed from the seed of tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) prepared for the adsorption of some contaminants emerging from aqueous solutions.

Activated carbons (ACs) prepared from tucumã seed (*Astrocaryum aculeatum*) were used for 2-nitrophenol removal from aqueous solutions. The activated carbons were characterized by elemental analysis, FTIR, N₂ adsorption/desorption isotherms, TGA, hydrophobicity/hydrophilicity balance, and a total of acidic and basic groups. The ACs showed to have hydrophilic surfaces, and they presented high specific surface areas (up to 1318 m²g⁻¹). In batch optimization studies, maximum removal was obtained at pH 7, contact time of 30 min, adsorbent dosage 1.5 g L⁻¹, and temperature of 50°C. General-order kinetic model and Liu isotherm model best fit the kinetic and equilibrium adsorption data with a maximum adsorption capacity of 1382 mg g⁻¹ at 50°C. The effect of temperature and thermodynamic studies revealed that the adsorption processes of 2-nitrophenol onto ACs are dependent on temperature and are exothermic and spontaneous, respectively. Concerning the applicability of the ACs for treating simulated effluents, the tucumã seed activated carbon showed an excellent outcome in treating simulated effluents, evidencing its high efficiency for phenolic compound adsorption. Tucumã seed activated carbons showed to be cost-effective and highly efficient adsorbents for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions.

Concerning the patent developed, the preparation of three new activated carbons was made of magnetic properties and high surface area. The patent describes materials' characterization with surface area specifies that ranged from 1132 to 775 m² g⁻¹. The saturation of magnetization reached values M_s= 7.14, 8.29, 13.29 mu g⁻¹ for the materials, characterizing a high magnetization. The adsorption/desorption isotherms of N₂ indicated that samples of the magnetic-activated carbons feature porous structures formed by micropores and mesopores. Also, the materials presented high content of carbon in their composition and were characterized as hydrophilic. Thus, the new materials proved highly useful for the removal of organic contaminants arising from aqueous effluent.

Keywords: Tucumã seed; activated carbon; magnetic material; adsorption; emerging contaminants.

1 INTRODUÇÃO

A preocupação acerca da ocorrência e do destino de contaminantes emergentes no ambiente aquático é crescente¹. Esses compostos e seus metabólitos podem ser excretados por pacientes ou dispostos de forma imprópria por usuários, terminando nos efluentes aquosos municipais². Hospitais e indústrias também têm sido identificados como fontes dessas substâncias. Como são resistentes à inativação e altamente solúveis em água, muitos contaminantes não são completamente removidos pelas estações de tratamento de efluentes^{3,4}. Conseqüentemente, essas substâncias têm sido detectadas em água superficial, água subterrânea e água potável em todo o mundo^{5,6}. Embora eles estejam predominantemente presentes no ambiente aquático em concentrações baixas (ng L^{-1} até $\mu\text{g L}^{-1}$), ainda assim oferecem riscos ecológicos e à saúde humana, pois são recalcitrantes e biologicamente ativos^{6,7}. Porém em alguns casos, os contaminantes emergentes podem chegar ao nível de mg L^{-1} . Os danos ecológicos mais documentados incluem disfunção endócrina, aumento da resistência a medicamentos antimicrobianos⁸, absorção pelas plantas⁹ e bioacumulação na cadeia alimentar¹⁰. Esses riscos estão associados com a diminuição da biodiversidade¹⁰, surgimento de superbactérias¹¹, infertilidade humana e câncer^{9,12}.

Neste contexto, para melhorar a qualidade de águas residuais, muitos métodos têm sido propostos para o tratamento dos efluentes. Dentre as técnicas podemos citar tratamento biológico¹³, coagulação e eletrocoagulação¹⁴, filtração por membrana¹⁵, processo oxidativo avançado¹⁶⁻¹⁸, oxidação eletroquímica¹⁹ e adsorção²⁰⁻²². Entre todos estes métodos de tratamento de efluentes, a adsorção tem se provado um dos mais efetivos para a remoção de uma grande variedade de poluentes em águas residuais, que combina alta eficiência e processo de operação simples^{23,24}.

São muitos os adsorventes conhecidos^{3,6,7,8,10,11,21,25}, porém, o carvão ativado é o mais comumente empregado porque contém boa estrutura de poros (poros regularmente distribuídos) e grande área superficial específica²⁴⁻²⁶ que corrobora para eficientes características de adsorção.

Carvões ativos estão entre os materiais mais utilizados na adsorção de compostos orgânicos²⁷⁻²⁹. Possuem uma estrutura de poros estruturada com grande área superficial, alta estabilidade físico-química e vários grupos funcionais oxigenados na superfície³⁰⁻³³. Essas características estão associadas à sua excelente capacidade de adsorção. A habilidade dos carvões ativos na remoção de poluentes de soluções aquosas depende das

condições experimentais do processo de ativação e da natureza do material precursor orgânico empregado na sua preparação^{26,28,32,33}. Resíduos da agroindústria (lignocelulósicos) têm sido utilizados como precursores, pois, além de seu baixo custo, estão disponíveis em grande quantidade e são ambientalmente amigáveis^{8,34,35}. Entre os materiais alternativos para produção de carvão, podem ser citados, caroço de pêssego³³, caule de algodão³⁶, caroço de bacuri³⁷, caroço de abacate³⁸, casca de pinhão³⁹, casca de laranja⁴⁰ e casca de amêndoa⁴¹.

Diante deste contexto, esta tese irá descrever estes dois trabalhos que foram desenvolvidos, durante o período do doutorado. Para realização destes trabalhos foi utilizado a semente de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) que é uma das muitas espécies vegetais oleaginosas disponíveis no Brasil^{42,43} que pode também ser utilizado para a produção de carvão ativado.

A primeira pesquisa a ser descrita nesta tese, é o trabalho que deu origem ao artigo publicado denominado *Microwave-activated carbons from tucumã (Astrocaryum aculeatum) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions* na Revista Environmental Technology, 2018, volume 39, páginas 1173-1187, com o DOI 10.1080/09593330.2017.1323957. Este trabalho teve como objetivo investigar o uso de sementes de tucumã como fonte de carbono para produção de carvão ativado por pirólise assistida por aquecimento em micro-ondas para remoção de 2-nitrofenol a partir de soluções aquosas. A caracterização dos adsorventes, os efeitos das variáveis como pH, temperatura e concentração do composto orgânico no processo de adsorção, também foram previamente avaliados, bem como o estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção.

A segunda pesquisa foi o desenvolvimento de uma patente para a obtenção de carvão ativado magnético de tucumã. O objetivo desta patente foi produzir um material magnético para que fosse mais fácil a sua remoção dos efluentes aquosos após o tempo determinado para a adsorção dos contaminantes. Neste trabalho, foi preparado um novo material adsorvente (carvão ativado) também com base de tucumã, constituído de alta área superficial e propriedades magnéticas, com a inserção do sal cloreto de níquel. A patente referente ao depósito 870160078447, descreve o processo de produção do carvão ativado com alta área superficial e alta magnetização e o seu uso para a remoção de alguns contaminantes orgânicos emergentes de efluentes aquosos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES E O MEIO AMBIENTE

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, do inglês *Environmental Protection Agency*), contaminantes emergentes são substâncias químicas que estão sendo descobertas em água e que não haviam sido detectadas, ou que têm sido detectadas em níveis que podem ser significativamente diferentes do esperado⁴⁴. Entre essas substâncias, estão fármacos, hormônios, pesticidas, retardantes de chamas, surfactantes, organoclorados, organo-bromados, organo-fluorados, alguns compostos orgânicos utilizados na indústria tais como fenóis, aminas, entre outros^{4,45}.

O uso do termo “emergente” não significa que a presença desses compostos no meio ambiente seja recente. Esses contaminantes têm sido liberados no meio ambiente desde que começaram a ser produzidos. O que é emergente é o interesse da comunidade científica a respeito deles, da sua presença no meio ambiente e dos efeitos que concentrações muito baixas parecem ter na biota aquática⁴⁶. Ainda o termo emergente se refere que não existem protocolos ambientais que determinem seu valor limite que deve ser encontrado num determinado meio, tais como águas naturais.

Os fármacos são um grupo amplo e diversificado de compostos orgânicos utilizados em grandes quantidades ao redor do mundo. Atualmente, na União Europeia, há mais de 3.000 medicamentos no mercado⁴⁷. Entre os contaminantes emergentes, os fármacos são o grupo mais relevante por causa do impacto que podem causar nos ecossistemas aquáticos devido à sua ampla utilização, das suas propriedades físico-químicas e da sua remoção incompleta nas estações de tratamento de efluentes⁴⁸. Os contaminantes emergentes são chamados assim, devido ao fato de não existir uma legislação ambiental⁴⁹ para o composto químico em questão, sendo assim, essas substâncias não são rotineiramente monitoradas.

A presença dos fármacos em águas naturais é atribuída a produtos de higiene pessoal, resíduos da indústria farmacêutica, resíduos hospitalares e drogas terapêuticas. A existência de traços de fármacos em água potável é um problema de saúde pública, uma vez que pouco se sabe sobre os potenciais efeitos da ingestão de misturas de medicamentos a longo prazo^{50,51}. Portanto, a remoção efetiva de fármacos de efluentes aquosos antes da sua descarga é uma questão prioritária.

Já os fenóis são amplamente utilizados como matérias-primas em muitas indústrias, e são abundantemente encontrados em efluentes de indústrias de pesticidas, petroquímicas, produção de corantes, e farmacêuticas^{2,52}. Eles são importantes poluentes em ambientes aquáticos, devido a sua toxicidade, estabilidade, potenciais efeitos cancerígenos e mutagênicos e a presença de fenóis em efluentes é de grande preocupação, devido aos efeitos adversos que podem causar a diferentes formas de vida^{2,52}. Tendo em vista isso, os fenóis devem ser removidos de efluentes industriais antes de serem descartados no meio ambiente^{2,44}. As estruturas de fenóis contêm anéis aromáticos e outros grupos recalcitrantes, que são pouco suscetíveis a processos de oxidação e, portanto, são não-biodegradáveis, o qual necessitam da utilização de outros métodos para a eliminação desses componentes de efluentes industriais^{2,44}, tais como a adsorção.

2.2 MÉTODO DE ADSORÇÃO

Biossorção é uma adsorção no qual o adsorvente é oriundo da biomassa (lignocelulósica e de microrganismos). A biomassa tem que estar na sua forma inativa, caso contrário, o processo de acúmulo de substância para dentro da célula ativa é denominada de bioacumulação. O termo sorção é a combinação de adsorção acrescida de absorção. A sorção é processo físico-químico pelo qual uma ou mais substâncias se acumulam na superfície de um adsorvente⁵³. Absorção é a incorporação de uma substância de uma fase para dentro da outra fase, já a adsorção é um fenômeno de superfície, onde ocorre a adesão física ou ligação química de uma molécula ou íon na superfície de um material. Nem sempre é fácil distinguir a adsorção da absorção, por isso o termo sorção seria o mais correto e completo de ser utilizado^{53,54}. Cabe lembrar que o termo biossorção deve ser empregado para o adsorvente sofreu pouca alteração química. Porém, para carvões ativos, no qual a biomassa lignocelulósica sofreu o processo de pirólise, o termo melhor a ser utilizado é adsorção, e o carvão ativado, ser denominado de adsorvente.

O termo carvão ativo, carvão ativado, biocarbono (do inglês- *biochar*) as vezes podem ser confundidos na literatura. De forma geral, o biocarbono é obtido pela pirólise da biomassa, porém esse não é posteriormente ativado, para formar o carvão ativo.

Muitos pesquisadores têm procurado o melhor modo para remoção de drogas existentes no meio aquático ou em efluentes aquosos. A adsorção tem se mostrado um dos métodos mais competitivos, uma vez que pode ser aplicado aos processos de

tratamento de água utilizados atualmente e não requer altas temperaturas de operação^{8,55}. O processo de adsorção é muito utilizado em tratamento de águas contaminadas⁵⁶ devido sua simplicidade e alta eficiência, bem como a disponibilidade de uma vasta gama de adsorventes^{29,57}. Este método ocorre na interface de duas fases (sólido-líquido ou sólido-gás), a substância que se acumula na interface é chamada de adsorvato e o material em que a adsorção ocorre é o adsorvente⁵⁸, sendo assim o método é baseado na afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, explorando a capacidade que certos sólidos têm de agruparem em sua superfície substâncias específicas presentes em solução aquosa. Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser de dois tipos: fisissorção (ou adsorção física) ou quimissorção (ou adsorção química). No caso da fisissorção, o adsorvato está ligado à superfície do adsorvente por forças de van der Waals, relativamente fracas. A quimissorção, por outro lado, envolve troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas de adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em reação química^{58,59}. Como é uma ligação química, é mais forte do que a fisissorção.

A capacidade de adsorção do material adsorvente envolve fatores como a área superficial, o tamanho dos poros, a energia de interação entre adsorvente-adsorvato e a natureza destes componentes. Contudo, fatores⁶⁰ como o pH da solução, temperatura, concentração inicial do adsorvato e quantidade de adsorvente são parâmetros que afetam a capacidade de adsorção sendo necessária a otimização destas condições no estudo de adsorção⁶¹. O fenômeno de adsorção ocorre devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente no qual se cria um filme de adsorvato na superfície do material adsorvente, posteriormente ocorrendo à difusão nos poros do material. Para o processo de adsorção, a Figura 1 mostra o mecanismo que ocorre em quatro etapas: a primeira é o transporte do contaminante a partir do interior do líquido para a superfície do adsorvente; a segunda é a difusão do adsorvato através de um filme na interface sólido-líquido para a superfície do adsorvente; a terceira envolve difusão intra-partícula do adsorvato no interior dos poros das partículas de adsorvente e a quarta a adsorção do adsorvato no sítio ativo⁶².

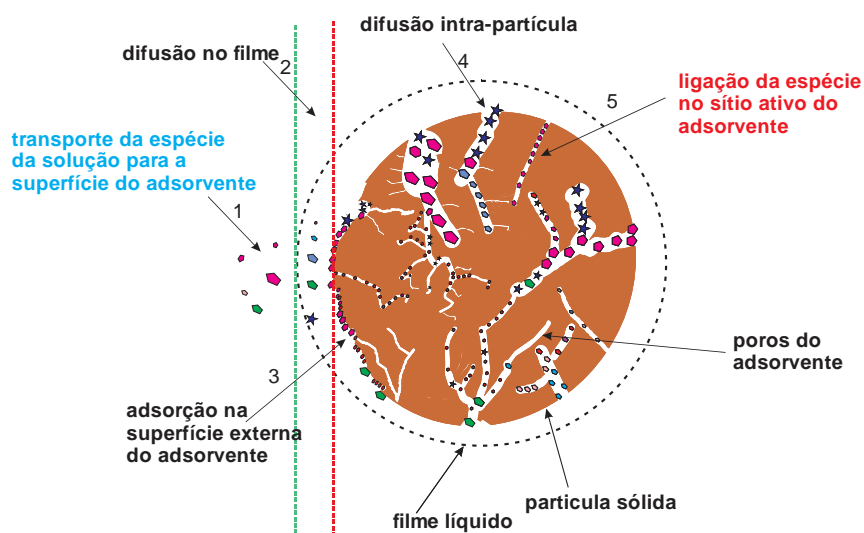


Figura 1 – Transporte por difusão externa e difusão intrapartícula de um adsorvato em uma partícula de adsorvente (material do prof. Eder Lima).

2.2.1) Influência do pH

O pH da solução é considerado a variável mais importante que afeta a capacidade de adsorção de corantes aniônicos e catiônicos. Devido à presença de grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, o pH da solução afeta diretamente a carga superficial dos adsorventes bem como o grau de ionização de diferentes poluentes⁵⁴. A capacidade de adsorção e o tipo de centros ativos na superfície do material são indicados pelo fator significativo que é o ponto de carga zero (pH_{pzc}). Este efeito pode ser descrito com base na comparação entre o pH da solução e pH ao qual a carga de superfície é zero (pH_{pzc})⁶³. Deste modo, quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ forma-se uma superfície negativa no adsorvente que proporciona interações eletrostática para adsorver espécies catiônicas⁶⁴. Já quando o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, a carga na superfície do adsorvente torna-se positiva e o processo de adsorção é favorável para corantes aniônicos⁶². Para substâncias neutras que não se dissociam, o efeito do pH tem menor importância com relação a atração eletrostática. O valor do pH da solução vai influenciar apenas em relação a espécie a ser adsorvida (adsorvato), podendo alterar sua ionização, e sua solubilidade.

2.2.2) Efeito da dosagem do adsorvente

Este parâmetro determina a capacidade de adsorção de um adsorvente para uma pequena quantidade deste nas condições de adsorção. Geralmente, a porcentagem de remoção de corante aumenta com o aumento da dosagem de adsorvente e é atribuída pela

quantidade de sítios disponíveis³⁸. À medida que se aumenta a dosagem do adsorvente aumenta-se o percentual de remoção do adsorvato até atingir um valor limite. Por outro lado, a capacidade de adsorção (q) do adsorvente pode inicialmente aumentar com o aumento da dosagem do adsorvente, porém a partir de um determinado valor, a capacidade de adsorção apenas diminui com o aumento da dosagem do adsorvente⁶⁵. Matematicamente a relação entre capacidade de adsorção (q), e dosagem do adsorvente é dado pela expressão abaixo:

$$q = \frac{\% \text{ Removal} \cdot C_o}{100 \cdot X} \quad \text{Eq 1}$$

q - é a capacidade de adsorção ou quantidade adsorvida (mg g^{-1}), C_o - é a concentração inicial do adsorvato, X - dosagem do adsorvente em g L^{-1} .

Como visto na equação acima a dosagem do adsorvente (X) é inversamente proporcional a capacidade de adsorção (q).

$$q = \frac{(C_o - C_f) \cdot V}{m} \quad \text{Eq 2}$$

$$\% \text{ Removal} = 100\% \cdot \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad \text{Eq 3}$$

m - é a massa do adsorvente (g), V - volume do adsorvato (L), C_o e C_f são as concentrações inicial e final (mg L^{-1}), respectivamente

2.2.3) Efeito da Concentração inicial do contaminante

O efeito da concentração inicial de contaminante depende da relação imediata entre a concentração do corante e os sítios disponíveis na superfície adsorvente. Em concentrações baixas, a adsorção aumenta e quando a concentração inicial do adsorvato é alta, a eficiência de adsorção diminui pela competição das moléculas de adsorvato pelos sítios saturados do adsorvente⁶⁶. Além desta competição, pode ocorrer a aglomeração das moléculas do adsorvato devido a interações entre elas, diminuindo a mobilidade em direção à superfície do adsorvente. No entanto, o aumento da concentração inicial irá causar um aumento na capacidade do adsorvente devido à elevada força motriz de transferência de massa⁶³. No equilíbrio o processo continua com moléculas de adsorvato sendo adsorvidas e dessorvidas na superfície na mesma velocidade.

2.2.4) Efeito da Temperatura

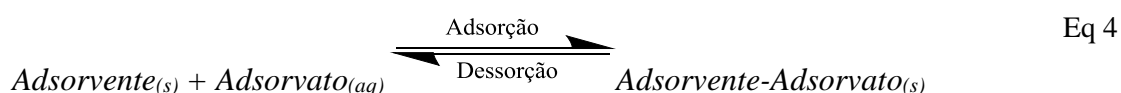
Os experimentos de adsorção são feitos em temperatura constante. Não existe uma previsão se o aumento da temperatura vai causar aumento ou diminuição da capacidade adsorvida. Isso vai depender caso a caso. Quando a constante de equilíbrio obtida pelas isotermas de adsorção seguem a equação de van't Hoff, é possível calcular os parâmetros termodinâmicos de adsorção. Porém, existe casos que a equação não é seguida, ficando difícil de se saber sobre o efeito da temperatura nos equilíbrios de adsorção⁶⁷.

2.2.5) Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção descreve a distribuição do adsorvato entre a fase adsorvida e a fase fluídica (líquida ou gasosa) depois que o equilíbrio é atingido. Uma isoterma é característica de um sistema específico em uma temperatura fixa⁶⁸. Os parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção fornecem informações úteis sobre as propriedades da superfície do adsorvente, e o mecanismo de adsorção entre o adsorvente e o adsorvato.

As isotermas podem ser utilizadas para selecionar o tipo de adsorvente mais apropriado, estimar a vida útil do adsorvente e testar a capacidade de adsorção de um material em uma operação em fluxo contínuo⁶⁸. De forma geral, a avaliação do sistema sólido-líquido é geralmente baseada em dois tipos de investigação: estudos de equilíbrio e cinética de adsorção. Neste contexto, os modelos matemáticos são necessários para explicar e prever o comportamento experimental do sistema adsorvente-adsorvato⁶⁹.

As isotermas de adsorção são uma representação gráfica da relação entre a quantidade adsorvida de adsorvato e a quantidade de adsorvato remanescente na solução, sob temperatura constante e condições de equilíbrio. A taxa de adsorção é grande no início do processo em que a superfície do adsorvente está “livre” de adsorvatos. Em seguida, a taxa de adsorção tende a diminuir, uma vez que a superfície do sólido está sendo coberta pelas moléculas do adsorvato. O equilíbrio o sistema é obtido quando a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção (Equação 4)⁷⁰:



A partir do gráfico de isoterma espera-se obter uma curva côncava, indicando que o processo de adsorção é favorável. Este também gera informações sobre a distribuição de soluto adsorvível entre as fases sólida e líquida em várias concentrações de equilíbrio. Os dados sob condições de equilíbrio são específicos para cada sistema, tornando a determinação da isoterma imprescindível para estabelecimento da correlação mais adequada para cada aplicação.

A figura 3 mostra os variados tipos de isotermas obtidas através da adsorção de gases em um sólido poroso a temperatura constante⁷¹. Normalmente os tipos I, II e IV são os mais encontrados na literatura. Isotermas do tipo I estão relacionadas com a Isoterma de Langmuir. Nela é observada a adsorção em sólidos microporosos e limita à realização de uma única monocamada de material adsorvido na superfície do adsorvente. As isotermas do tipo II, não apresentam um limite de saturação. Perto do primeiro ponto de inflexão de ocorre a formação de uma monocamada, no entanto, após a conclusão dessa adsorção, segue a de sucessivas camadas de adsorção⁷¹. Os adsorventes relacionados a esta isoterma têm uma ampla distribuição de tamanhos de poros e a adsorção ocorre dentro dos poros maiores. Isotermas do tipo III explica a formação de multicamadas. Isotermas do tipo IV são semelhantes ao tipo II na região inferior do gráfico, que explica a formação de monocamada seguida de multicamadas, e os adsorventes mesoporosos possuem forte afinidade com o adsorvente. As do tipo V são semelhantes aos do tipo III em baixa pressão relativa, mas, em seguida, um ponto de inflexão é atingido, e também é caracterizada por adsorventes mesoporos com baixa afinidade com o adsorvente⁷¹.

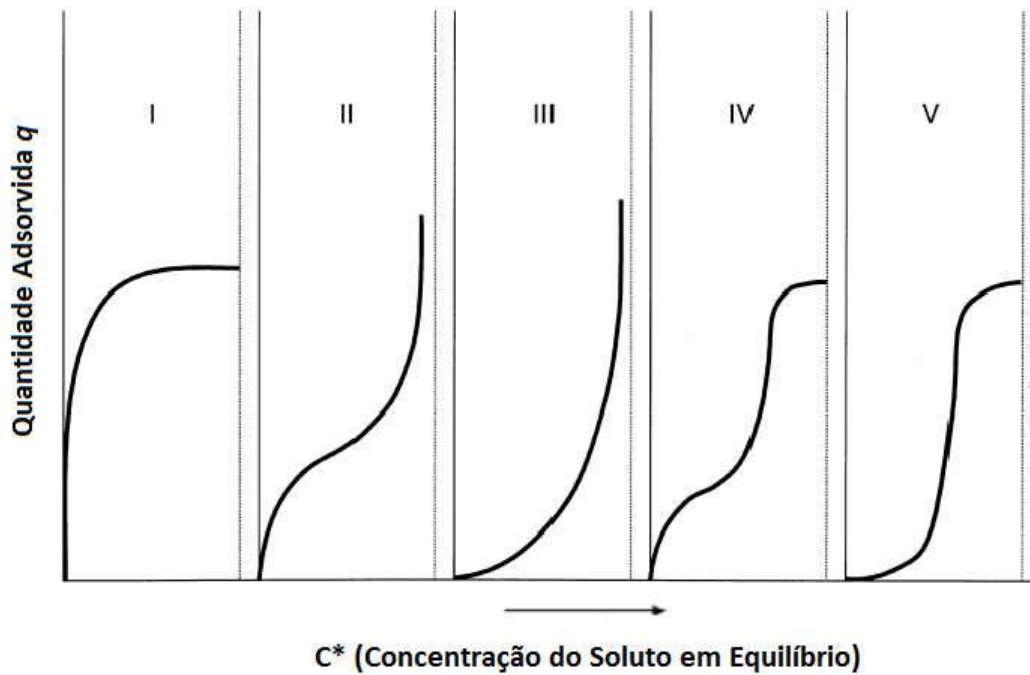


Figura 2. Tipos de isothermas de Adsorção (figura adaptada da referência 76).

Isotermas de equilíbrio são geralmente representadas por modelos empíricos, teóricos ou pela combinação destes. As equações teóricas expressam relações matemáticas entre a concentração de equilíbrio da fase líquida e sólida⁶⁹, sendo muito úteis e confiáveis. Os modelos mais aceitos são os de Langmuir e Freundlich, e são os mais utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção de poluentes presentes em águas residuais⁷². Os parâmetros obtidos desses dois modelos fornecem informações sobre o mecanismo de sorção, propriedades de superfície e afinidade com o adsorvente.

2.2.5.1. Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir⁷² descreve quantitativamente a formação de uma monocamada adsorvida sobre a superfície do adsorvente após o equilíbrio, de modo que todos os sítios sejam energeticamente idênticos e equivalentes. Os adsorvatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo de sítios bem definidos⁷¹, e cada sítio pode conter somente uma espécie de adsorvato. A energia de adsorção permanece constante, não depende do grau de ocupação dos centros ativos do adsorvente e não há interação entre as moléculas adsorvidas⁷³. No equilíbrio, a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 5.

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq 5}$$

Na qual, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg.L^{-1}), Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1}) em monocamada e K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg^{-1}) relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde a afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto.

2.2.5.2. Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich⁷⁴ é uma equação exponencial e assume que a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente aumenta com o aumento da concentração. Assim, em princípio, a adsorção ocorre infinitamente. O modelo também assume que a adsorção poderia acontecer em múltiplas camadas de adsorvato na superfície do adsorvente, ocorrendo interação entre as moléculas adsorvidas⁷⁴. A equação tem uma ampla aplicação em sistemas heterogêneos^{75,76}. A Equação 6 mostra a isoterma de Freundlich no equilíbrio:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad \text{Eq 6}$$

Para a equação 6, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg.L^{-1}), K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich ou coeficiente de adsorção relacionado com a capacidade do adsorvente determinada empiricamente [$\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$] e n_F é o expoente de Freundlich (adimensional)⁷⁴.

2.2.5.3. Modelo de Liu

O modelo de Liu⁷⁷ foi desenvolvido a partir dos conceitos da termodinâmica. De acordo com ele, a mudança de ΔG do processo de biossorção é favorável quando quantidade de adsorvato ($Q-Q^{\text{teórico}}$) adsorvida por unidade de biossorvente chega ao equilíbrio, sendo assim, o aumento da resistência à adsorção aumenta de acordo com a equação 7:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{\text{resistência ads}}{Q - Q^{\text{teórico}}} \quad \text{Eq 7}$$

O modelo de Liu⁷⁸ é uma combinação das isotermas de Langmuir e de Freundlich, sendo que a hipótese de monocamada do modelo de Langmuir e a hipótese da adsorção infinita do modelo de Freundlich foram desconsideradas. O modelo de Liu prevê que os sítios ativos do adsorvente não possuem a mesma energia. Portanto, o adsorvente pode apresentar sítios ativos preferenciais para ocupação pelas moléculas de adsorvato⁷⁹. A Equação 8 define a isoterma de Liu:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L}} \quad \text{Eq 8}$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_g é a constante de equilíbrio de Liu ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), n_L é o expoente de Liu (adimensional) e C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)⁸⁰.

2.2.6 Estudo Termodinâmico

Estudos termodinâmicos avaliam o processo de adsorção com o aumento da temperatura. A mudança de energia livre de Gibbs (ΔG° , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) é o critério fundamental para a espontaneidade do sistema. Valores negativos de ΔG° implicam em uma maior força motriz do processo de adsorção, resultando em altas capacidades de adsorção.

A variação de entalpia (ΔH° , $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) mostra a natureza endotérmica ou exotérmica para o processo de adsorção além de dar informações sobre a magnitude da interação entre o adsorvente com o adsorvato. Pode ser considerado sorção eletrostática (menor que $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)⁸¹. A variação de entropia (ΔS° , $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) dá informações sobre o grau de organização do sistema. Quanto maior for o valor de entropia, menor é o grau de organização do sistema. Esses modelos são determinados pelas seguintes equações 9 e 10:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad \text{Eq 9}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_e^\circ) \quad \text{Eq 10}$$

A combinação das duas equações 9 e 10 leva a equação 11:

$$\ln(K_e^0) = \frac{-\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{Eq 11}$$

A equação 11 é a forma linear da Equação de van't Hoff. Porém utilizando-se ajustes não lineares Lima et al, 2020⁸², propôs o uso de equações não lineares para calcular valores de ΔH^0 e ΔS^0 de adsorção.

$$K_e^0 = \exp \left[\frac{\Delta S^0}{R} - \left(\frac{\Delta H^0}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \right] \quad \text{Eq 12}$$

A equação 12 é a forma não linear da equação de van't Hoff. Nas equações acima R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (Kelvin), e K_e^0 representa a constante termodinâmica de equilíbrio de adsorção dos modelos de isoterma. Na literatura, há relatos de diferentes constantes de equilíbrio de adsorção (K) obtidos a partir de diferentes modelos de isoterma⁸³. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção podem ser estimados a partir da constante de equilíbrio (K), do modelo de isoterma que melhor se adapta aos dados experimentais. O aumento no valor de K com o aumento da temperatura caracteriza um processo de natureza endotérmica. Já os valores de ΔS e ΔH podem ser calculados a partir da inclinação e interceptação da reta linear de $\ln(K)$ versus $1/T$.

A constante de equilíbrio termodinâmico pode ser obtida dos valores de isotermas de adsorção, empregando-se a expressão abaixo:

$$K_e^0 = \frac{(1000 \cdot K_g \cdot \text{massa molar do adsorvato} \cdot [\text{adsorvato}]^0)}{\gamma} \quad \text{Eq 13}$$

Na qual K_g é o valor da constante de equilíbrio obtido nas isotermas expressa em L mg^{-1} , massa molar do adsorvato é expressa em g mol^{-1} , a concentração molar padrão do adsorvato por definição é 1 mol L^{-1} , o fator 1000 é a conversão de 1000 mg para cada 1 g. Fazendo-se todas essas operações matemáticas, o valor da constante termodinâmica se torna adimensional⁸³.

2.2.7. Cinética de Adsorção

Estudos de cinética de adsorção são importantes no tratamento de efluentes aquosos porque fornecem informações valiosas sobre o mecanismo do processo de adsorção⁷¹. A cinética permite que seja determinada a taxa com que um determinado poluente é

removido de uma solução aquosa⁸¹. Normalmente é necessário identificar o tipo de mecanismo de adsorção em um determinado sistema sob condição de não equilíbrio. A cinética do sistema determina o tempo de residência necessário para completar o processo de adsorção e permite avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade, que está diretamente ligada com as interações entre adsorvente-adsorvato⁷².

Para caracterizar o comportamento cinético, é importante compreender o funcionamento dinâmico do sistema, e como este varia com a taxa de adsorção à medida que ela progride⁷⁰, a fim de determinar o mecanismo de adsorção. Muitos fatores governam a capacidade de adsorção, tais como o pH da solução, a concentração inicial do adsorvato, temperatura e o tamanho de partícula adsorvente⁸².

Os modelos cinéticos avaliam os mecanismos de adsorção, descrevem a ordem e suas etapas de controle da taxa de adsorção, que incluem o transporte de massa e os processos cinéticos baseado em reações químicas⁸³. Muitos modelos de cinética foram desenvolvidos com o objetivo de encontrar as constantes intrínsecas da cinética de adsorção⁷⁴.

2.2.7.1. Modelo cinético de Ordem geral

Os expoentes de leis de taxa de reações químicas normalmente não dependem dos coeficientes das equações químicas, e isso significa que a ordem da reação química deve ser determinada experimentalmente^{77,82}. O processo de adsorção é constituído por quatro etapas consecutivas: o transporte de moléculas de adsorvato do interior da solução para a superfície externa do adsorvente (etapa muito rápida, para sistemas com agitação eficiente); difusão do poluente através da interface da camada de difusão; difusão do adsorvato a partir da superfície externa para dentro dos poros do adsorvente e adsorção do adsorvato nos sítios ativos no interior superfície dos poros. O último passo de adsorção é geralmente mais lento em comparação com os dois primeiros, deste modo, o primeiro ou segundo passo, ou a combinação dos dois, pode ser a etapa determinante da velocidade (etapa lenta da adsorção)⁸⁴. Com o objetivo de estabelecer uma lei geral de taxa de adsorção, o processo de adsorção na superfície do adsorvente será tomado como a etapa determinante da adsorção, ou seja, o processo de adsorção na superfície do material é assumido como sendo a etapa limitante de taxa de adsorção^{78,85} afim de estabelecer uma equação de lei de taxa de adsorção que seja geral para adsorção. Assim, será considerada a mudança do número de sítios ativos efetivos na superfície do adsorvente durante a

adsorção e não a concentração do adsorvato na solução⁸³. Para obtermos à equação de Ordem geral é preciso aplicar a lei da velocidade de reação à Equação 14.

$$\frac{dq}{dt} = k_N (q_e - q_t)^n \quad \text{Eq 14}$$

Onde k_N é a constante cinética da taxa de adsorção, q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio, q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t e n é a ordem da adsorção em relação à concentração dos sítios ativos presentes na superfície do adsorvente. O expoente n pode ser um número inteiro ou fracionário. A Equação 15 descreve o número de sítios ativos (θ_t) disponíveis na superfície do adsorvente:

$$\theta_t = 1 - \frac{q_t}{q_e} \quad \text{Eq 15}$$

A Equação 16 descreve a relação entre a variável θ_t e a taxa de adsorção:

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -k\theta_t^n \quad \text{Eq 16}$$

Onde $k = k_N(q_e)^{n-1}$. Para o adsorvente puro, $\theta_t = 1$. O valor de θ_t diminui durante o processo de adsorção. Quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio, θ_t se aproxima de um valor fixo. Quando todos os sítios ativos estiverem ocupados, $\theta_t = 0$. A Equação 16 leva à Equação 17 após integração:

$$\int_1^{\theta_t} \frac{d\theta_t}{\theta_t^n} = -k \int_0^t dt \quad \text{Eq 17}$$

A Equação 17 leva à Equação 19:

$$\frac{1}{1-n} \cdot [\theta_t^{1-n} - 1] = -kt \quad \text{Eq 18}$$

Rearranjando a Equação 18, é obtida a Equação 19:

$$\theta_t = [1 - k(1-n) \cdot t]^{1/(1-n)} \quad \text{Eq 19}$$

Substituindo a Equação 16 na Equação 19 e considerando $k = k_N(q_e)^{n-1}$, obtém-se a Equação 20:

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{\left[k_N (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1 \right]^{1/n}} \quad \text{Eq 20}$$

A Equação 20 é a equação de cinética de ordem geral de um processo de adsorção, sendo válida para $n \neq 1$ ⁸⁵⁻⁸⁸.

2.2.7.2. Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem

O modelo de cinética de pseudo-primeira ordem é um caso particular do modelo de ordem geral^{82,83}. A expressão de velocidade de primeira ordem de Lagergren que é baseada na capacidade de adsorção de sistemas sólidos/líquido, pode ser descrita de acordo com a Equação 20.

$$\frac{dq}{dt} = -k_f (q_e - q_t) \quad \text{Eq 20}$$

Na qual q_e é quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) no equilíbrio, q_t é a quantidade de soluto adsorvido no instante t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_f é a constante de Pseudo-primeira ordem ou constante de Lagergren (h^{-1} ou min^{-1}) e t é tempo (h ou min) de contato entre o adsorvente e o adsorvato^{84,85}.

Pela integração da Equação 20, nas condições de limites $t=0$, $q_t=0$, e $t=t$ $q_t=q_t$, leva a equação Equação 21:

$$q_t = q_e \left[1 - \exp(-k_1 \cdot t) \right] \quad \text{Eq 21}$$

2.2.7.3. Modelo cinético de Pseudo-segunda ordem

O modelo de cinética de pseudo-segunda ordem é outro caso particular do modelo de ordem geral^{77,82,83}. De acordo com este modelo, a adsorção é proporcional ao número de sítios ativos⁸⁹. A expressão de cinética de Pseudo-segunda-ordem tem sido aplicada com sucesso para a adsorção de íons metálicos, corantes, herbicidas, óleos e substâncias orgânicas a partir de soluções aquosas⁸⁹. A equação de Pseudo-segunda-ordem pode ser obtida a partir da equação cinética de ordem geral Equação 20, considerando $n = 2$:

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{\left[k_2 (q_e) \cdot t + 1 \right]} \quad \text{Eq 22}$$

Rearranjando a Equação 22, é possível obter a Equação 23:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{[k_2(q_e) \cdot t + 1]} \quad \text{Eq 23}$$

Na equação acima, q_e é quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa (mg.g^{-1}) no equilíbrio, q_t é a quantidade de soluto adsorvido no instante t (mg.g^{-1}), k_2 é a constante de taxa de adsorção de Pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}\text{h}^{-1}$).

A taxa inicial de adsorção (h_o expressa em $\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$) é obtida quando t se aproxima de zero, e assim podemos observar a equação 24 abaixo.

$$h_o = k_N \cdot q_e^n \quad \text{Eq 24}$$

Onde k_N é a constante da taxa de adsorção [$\text{h}^{-1}(\text{mg.g}^{-1})^n$], q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido e n é a ordem do modelo cinético.

2.2.7.4 Modelo de Difusão Intra-partícula

O modelo de difusão intra-partícula inclui dois mecanismos diferentes de difusão: difusão por poros e difusão por superfície. Modelo de difusão por superfície é utilizado para partículas onde assume-se que fase sólida é homogênea enquanto o modelo de difusão por poros é utilizado para muitos adsorventes porosos⁷⁰. Este modelo de difusão de intra-partícula-Webber é também um modelo único de resistência, que foi derivado a partir da segunda lei de difusão de Fick e assume que⁸⁰:

- A resistência à transferência de massa externa (difusão filme) não é significativa ou significativa apenas por um curto período no começo da difusão;

- A difusividade intra-partícula é constante e não muda com tempo nem com a posição. A equação de difusão intra-partícula foi definida como Equação 25:

$$q_t = k_{id} t + C \quad \text{Eq 25}$$

Onde k_{id} é a constante da taxa de difusão intra-partícula ($\text{mg.g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$), C é uma constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg.g^{-1}).

Quando se constrói o gráfico \sqrt{t} versus q_t , espera-se um comportamento linear, no entanto, o processo pode surgir múltiplas retas conectadas, indicando que a cinética possui várias taxas de adsorção.

2.3 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material poroso à base de carbono, de origem animal, vegetal ou mineral⁹⁰. Ele pode ser utilizado na forma granulada ou em pó, não apresenta características sensoriais como cheiro e sabor e é praticamente insolúvel em qualquer tipo de solvente, sendo ele orgânico ou inorgânico. Uma das características mais importantes do CA é o elevado número de poros, que formam uma área interna de tamanho considerável, lhe conferindo grande capacidade de adsorção de substâncias orgânicas e inorgânicas⁹¹.

Os espaços moleculares, dos quais os carvões ativados são formados, estão contidos dentro de uma rede tridimensional de camadas de grafeno defeituosas, ou seja, arranjos defeituosos de anéis de carbono de seis membros acomodados por anéis de outros tamanhos³⁰. Essa rede é tridimensional, com algumas camadas empilhadas quase paralelamente umas às outras, em grupos de duas ou três, dificilmente mais, conforme ilustrado na Figura 2A³⁰.

A partícula de CA é formada por uma rede complexa de poros, que podem ser classificados, segundo a IUPAC⁹² em microporos (poros com diâmetros menores que 2 nm), mesoporos (poros com diâmetros entre 2 nm e 50 nm) e macroporos (poros com diâmetros maiores que 50 nm). Os macroporos não apresentam grande contribuição para a área superficial específica, porém apresentam como característica principal a ação de conduzir a passagem de fluido ao interior da superfície dos mesoporos e microporos, nos quais a adsorção ocorre com maior frequência. Todos os CAs apresentam em sua estrutura microporos, mesoporos e macroporos, porém as quantidades de cada um variam de acordo com o precursor e o processo de ativação⁹².

Sendo assim, a superfície dos CAs, apresentam características únicas, como a estrutura de poros, que determina a capacidade de adsorção, e a estrutura química, que influencia na interação com adsorvatos polares e não polares⁵⁹ (Figura 2B). Também apresentam sítios ativos nas suas extremidades, deslocamentos e descontinuidades que determinam a reatividade em relação a outras substâncias. Assim, o comportamento dos carvões ativos na adsorção não pode ser interpretado somente com base na sua área superficial e distribuição de tamanho de poros⁵⁹, mas também com o seu precursor e suas características moleculares.

Os elementos mais aparecem na estrutura dos CAs são carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Os heteroátomos de O, N, S formam ligações C-O-C, C-N-C, C-S-C, ou como

grupos funcionais terminais (C-O, C-N, C-S) (Figura 2B). Oxigênio é o elemento predominante, presente em grupos funcionais como carboxila, carbonila, etérico, fenólico, lactônico e outros⁹². Os grupos oxigenados são os mais importantes, pois influenciam as características da superfície do material, como polaridade, acidez e molhabilidade⁹³, e também corroboram para que o material apresente boas propriedades de adsorção^{30,93}.

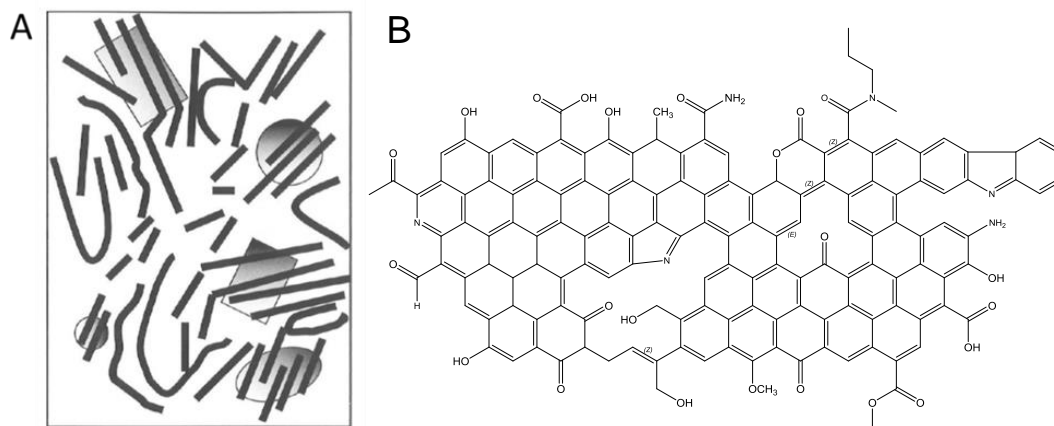


Figura 3 – (A) Modelo indicando que a estrutura de um carvão ativo é formada por camadas de átomos de carbono (camadas defeituosas de grafeno) dispostas de forma desordenada, mas com certo paralelismo. (B) Estrutura de um carvão ativado ilustrando os grupos funcionais na sua superfície.

A capacidade de adsorção dos CAs é determinada não somente pela natureza química da sua superfície, mas também das suas propriedades físicas. Estas características variam de acordo com a matéria prima precursora e a forma de ativação ao qual o carvão foi submetido durante seu preparo³⁰. As ativações dos carvões podem ser realizadas de forma física ou química. A ativação física emprega gases oxidantes (N₂, vapor da água, ar, CO₂ ou mistura desses gases) e pode ser feita em uma ou duas etapas. A primeira etapa envolve a formação de um carvão não poroso, tratados termicamente por até 2 horas a temperaturas de 400 °C a 900 °C sob atmosfera inerte. Já a segunda etapa, a biomassa já carbonizada na primeira etapa reage com gases oxidantes (CO₂, ar, vapor de água) com aquecimento de 700 °C a 1000 °C que resulta na remoção do carbono mais desorganizado e a formação de uma estrutura de microporos bem desenvolvida⁹⁴.

A ativação química envolve um regime de pré-tratamento onde a biomassa é inicialmente impregnada com alguns produtos químicos como ZnCl₂, KOH, NaOH,

H₃PO₄, ou K₂CO₃ antes da ativação a fim de obter uma maior porosidade no carvão. Em seguida o material é pirolisado em atmosfera de N₂ a temperaturas de 450 °C a 850 °C. Para finalizar a ativação química, se faz necessário extrair componentes inorgânicos introduzido na etapa da impregnação da biomassa, utilizando-se lavagem com água, com solução ácida e até mesmo um refluxo com solução de HCl⁹⁴. A ativação química possui algumas vantagens como processo em uma única etapa de aquecimento em atmosfera controlada, usando temperaturas de pirólise menores que ativação física. O processo subsequente de lixiviação dos componentes inorgânicos leva a formação de um material com uma estrutura mais porosa e elevada área superficial^{94,95}.

Os carvões ativados que são utilizados como adsorventes apresentam um excelente desempenho e são muito versáteis, por consequência há diversos estudos sobre a aplicação deles na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de efluentes aquosos e água potável. De acordo com a literatura, os CAs geralmente demonstram alta capacidade de adsorver fármacos de vários grupos, como analgésicos e anti-inflamatórios, antibióticos, beta bloqueadores, etc⁹⁶. A principal vantagem da sua utilização é que não são gerados produtos secundários de decomposição/degradação que podem apresentar maior toxicidade que o fármaco inicial⁹⁷.

Geralmente, materiais com alto teor de carbono, podem ser ativados. Na literatura há vários exemplos de precursores de origem vegetal como casca de pinhão³⁹, casca da laranja⁴⁰, casca da amêndoa⁴¹, casca de côco⁷⁸, entre outros⁸³. Estes materiais lignocelulósicos, ou seja, que apresentem em sua estrutura celulose, hemicelulose e lignina⁹⁸⁻¹⁰⁰ possuem em sua superfície grupos funcionais hidroxilas, ácidos carboxílicos, aldeídos e alguns grupos carregados positivamente que ajudam na capacidade de adsorção de vários poluentes. Muitos subprodutos agrícolas in natura apresentam baixa capacidade adsorção, no entanto sua eficiência pode ser aumentada através da modificação química, que tem por objetivo melhorar e reforçar o potencial dos grupos funcionais, remover impurezas e íons que bloqueiam locais de ligação a fim de aumentar o número de sítios ativos. O aumento da área superficial, volume, tamanho e distribuição de poros, são fatores que normalmente aumentam a capacidade de adsorção com o poluente¹⁰¹. Nos dois trabalhos apresentados nesta tese, a semente de tucumã foi a matéria-prima utilizada como precursor de carbono para a preparação de adsorvente a base de carbono¹⁰².

2.3.1 Materiais a base de biomassa vegetal

O uso de materiais lignocelulósicos tem sido estudado como materiais biossorventes na descontaminação em águas residuais. Desta forma, qualquer tipo de material biológico que tenha uma afinidade com poluentes inorgânicos e orgânicos tem um enorme potencial de biossorção dentre os inúmeros tipos de biomateriais. Contudo, fatores como disponibilidade, baixo custo, fácil regeneração e reutilização são determinantes na escolha do biomaterial como biossorvente¹⁰³.

A natureza química dos biossorventes desempenha um papel importante na afinidade com o poluente¹⁰³. Materiais lignocelulósicos possuem em sua superfície grupos funcionais hidroxilas, ácidos carboxílicos, aldeídos e alguns grupos carregados positivamente que ajudam na capacidade de adsorção de vários poluentes. Muitos subprodutos agrícolas *in natura* apresentam baixa capacidade adsorção, no entanto sua eficiência pode ser aumentada através da modificação química de sua superfície apresentando melhor desempenho que outros adsorventes¹⁰⁴. Quando a alteração química na biomassa for significativa, o material produzido não deve ser denominado de biossorvente. O termo mais correto seria materiais a base de biocarbono, do inglês, *bio-based carbon materials*.

Neste sentido, as modificações têm o propósito de melhorar e reforçar o potencial dos grupos funcionais, remover impurezas e íons que bloqueiam locais de ligação a fim de aumentar o número de sítios ativos. O aumento da área superficial, volume, tamanho e distribuição de poros, são fatores que normalmente aumentam a capacidade de adsorção com o poluente, porém dependem muito da composição da biomassa e do tipo de tratamento utilizado¹⁰¹.

2.3.2 SEMENTE DE TUCUMÃ (*ASTROCARYUM ACULEATUM*)

A *Astrocaryum aculeatum* (Tucumã) é uma fruta de cor amarela e tons avermelhados oriundo de uma palmeira da família das *Arecaceae* que possui de 10 a 25 metros de altura e 15 a 30cm de diâmetro¹⁰⁵, geralmente solitária, apresenta um caule com espinhos escuros, folhas ascendentes, flores dispostas de forma ereta e de ampla distribuição na Amazônia, que apresenta grande biodiversidade do gênero *Astrocaryum*¹⁰⁵⁻¹⁰⁷.

No Brasil, a Tucumã é encontrada nos estados do Acre, Amapá, Amazonas, Pará e Rondônia¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. É uma espécie excepcionalmente tolerante a solos ácidos e pobres em nutrientes, característica marcante do solo da região amazônica¹⁰⁷.

Sua importância econômica baseia-se principalmente na exploração da polpa dos frutos, que pode ser consumida ao natural ou na forma de sorvete, suco, licor e doce. Da polpa dos frutos e das sementes podem ser extraídos diferentes tipos de óleos comestíveis, além de poderem ser utilizadas na suplementação alimentar humana e na fabricação de ração animal¹⁰⁸. O estipe pode ser usado na construção de cercas vivas, currais e casas rústicas. As fibras das folhas são empregadas artesanalmente na fabricação de redes de pescar e de dormir, linhas para arco de flecha, cestos e balaios; o endocarpo é usado na confecção de brincos, anéis, pulseiras e colares¹⁰⁹. o endocarpo é preto, consistente e lenhoso, mede 2-5 mm de espessura e apresenta três poros, dispostos como vértices de um triângulo, sendo que em apenas um deste acontecerá a emergência da plântula; em geral, ocorre uma semente por fruto, mas pode apresentar duas^{108,110-112}. As sementes globulares e alongadas, medem cerca de 4 cm de diâmetro e pesam 22-53 g.

O fruto de formato ovoide, cujo mesocarpo é fibroso possui um teor nutricional elevado, a polpa é bastante apreciada e consumida pela população na forma in natura ou como recheio de sanduíches, tapiocas, cremes, sorvetes e farinha¹¹³.

Os trabalhos apresentados na tese apresentam, em comum, o material precursor para a produção de materiais a base de biocarbono que foram posteriormente ativados formando carvão ativado e compósitos de carbono.

2.4 PRODUÇÃO DE MATERIAIS A BASE DE BIOCARBONO

A preparação de materiais a base de biocarbono ativados pode ocorrer através de tratamentos de ativantes químicos, tratamentos não térmicos, e tratamentos térmicos¹¹⁴.

2.4.1 Ativantes químicos

O tratamento químico de biomassa é usado normalmente para melhorar a capacidade de adsorção e a afinidade para com o adsorvato de interesse. Inicialmente a biomassa lignocelulósica é impregnada com agentes ativadores químicos, antes da etapa da pirólise.

Em geral, os procedimentos de modificação química incluem pré-tratamento¹¹⁵ com a impregnação do biomaterial com detergentes, ácidos (H₃PO₄, HNO₃, HCl, H₂SO₄, ácido cítrico) meio alcalino (NaOH, KOH, NH₄OH, Ca(OH)₂) ou solventes orgânicos (metanol,

etanol e acetona) agentes oxidantes (H_2O_2) e sais de metais de transição ($ZnCl_2$, $NiCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $CuCl_2$)¹¹⁴.

2.4.2 Tratamentos não térmicos

A modificação química da superfície da biomassa lignocelulósica com plasma não é muito utilizado, seu principal foco de pesquisa é no tratamento direto em água na remoção de contaminantes¹¹⁶. No entanto, o tratamento de superfície por plasma não térmico é uma boa técnica no desenvolvimento de biomateriais com propriedades de superfície desejadas, devido a sua tecnologia limpa e eficaz, tempo de processamento curto, de baixo impacto ecológico (processo seco e ausência de resíduos nocivos) e alta homogeneidade do produto^{102,117}.

Comumente classificado como uma descarga elétrica em gases, o plasma pode ser gerado em distintos regimes de descarga. Ao atingir-se um valor muito elevado de voltagem entra-se num regime de descarga de arco, no qual a pressão é elevada o suficiente (talvez igual à atmosférica ou maior) e a corrente aumenta rapidamente com um decréscimo abrupto da voltagem. O processo se inicia com uma descarga transitória e uma faísca de grande energia que gera um arco de corrente e temperatura elevada. O gás utilizado no plasma é parcialmente ou totalmente ionizado e a sua densidade de cargas positivas e negativas são praticamente iguais. As descargas de gás são constituídas de partículas altamente reativas, tal como elétrons, íons, radicais, átomos excitados e fótons a temperatura ambiente. Estas espécies interagem com a superfície do material quebrando ligações químicas e incorporando novos elementos ou grupos proveniente do plasma a partir de radicais formados na superfície do material ¹⁰².

2.4.3 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos são classificados de três formas diferentes de acordo com as condições de operação: carbonização, gaseificação e pirólise. A combustão tem como propósito à produção de calor e energia elétrica. Este utiliza da energia química presente na biomassa como fonte de calor pela queima direta do material. É usualmente em excesso de ar/oxigênio, a temperaturas entre 800 °C a 1000 °C e assegura a oxidação completa da biomassa sem deixar muito resíduos de gás ou cinzas ¹¹⁸. Às vezes é necessário um pré-tratamento da biomassa antes de combustão para aumentar sua eficiência¹¹⁸.

Já na gaseificação a biomassa usada para a produção de biocombustíveis como gasolina “verde” e eletricidade, e sobre a produção de gás combustível e outros produtos gasosos, utiliza como o gás de síntese N_2 , CO_2 , CO e H_2 . Ocorre na presença de meio gasoso como oxigênio, ar, nitrogênio, dióxido de carbono, vapor ou uma mistura destes gases em temperatura variando entre 700 °C e 900 °C. Os resíduos que sobram após a gaseificação são carvão, um material sólido carbonáceo e cinza, alcatrão e um pouco de óleo¹¹⁸.

Por fim a pirólise, que é um processo eficaz na produção de energia na forma de biocarvão a partir da decomposição da biomassa. Usualmente é feita na ausência de ar/oxigênio em temperatura compreendidas entre 400 °C - 1200 °C ¹¹⁸. Como o carvão obtido do processo possui uma estrutura porosa fracamente desenvolvida é necessário um processo adicional de ativação que pode ser tanto química quanto física.

A ativação física emprega gases oxidantes (N_2 , vapor, ar, CO_2 ou mistura de gases) e pode ser feita em uma ou duas etapas. A primeira etapa envolve a formação de um carvão não poroso, tratados termicamente por até 2 horas a temperaturas de 400 °C a 700 °C sob atmosfera inerte. Já a segunda etapa, a biomassa já carbonizada na primeira etapa reage com gases oxidantes (CO_2 , ar) sob aquecimento de 700 °C à 1000 °C, que resulta na remoção do carbono mais desorganizado e a formação de uma estrutura de microporos bem desenvolvida¹¹⁹.

A ativação química envolve um regime de pré-tratamento onde a biomassa é impregnada com alguns produtos químicos como $ZnCl_2$, KOH , $NaOH$, H_3PO_4 , ou K_2CO_3 antes da ativação. Em seguida é realizada a pirólise em atmosfera de N_2 da biomassa impregnada com reagentes inorgânicos em temperaturas de 450°C à 800°C. Nesse processo, a carbonização e a ativação são realizadas ao mesmo tempo, com o precursor a ser misturado com o ativador químico. Porém, para finalizar o processo de ativação química, deve ser feita uma extração dos componentes inorgânicos, visto que esses ocupam volumes dentro da matriz carbonada (do inglês *carbonaceous materials*). Um dos métodos mais eficientes para a remoção desses componentes inorgânicos é uma lixiviação realizada com solução de HCl , sob refluxo (70°-80°C) por período de 1 a 2 h, seguido de lavagem com água em abundância, até que as águas de lavagem alcance os valores da água deionizada¹¹⁹.

A ativação química possui algumas vantagens como processo em uma única etapa, temperaturas relativamente baixas e o desenvolvimento de uma estrutura mais porosa^{112,119}, que se desenvolve após a etapa de lixiviação química¹¹⁹.

2.4.3.1 Pirólise em Forno Convencional e Forno de Microondas

O propósito da ativação é aumentar o diâmetro dos poros pequenos e criar novos poros. Tradicionalmente, carvões ativados oriundos de biomassa lignocelulósica são preparados por métodos físicos e/ou químicos utilizando forno térmico convencional ou por processo de pirólise por micro-ondas.

No método por forno convencional, a pirólise é realizada em altas temperaturas entre 500°-850°C. A técnica de pirólise em altas temperaturas em forno térmico convencional possibilita a obtenção de carvão ativado em grande quantidade com um alto valor agregado, mas que por outro lado, gera um alto custo para a sua produção¹²⁰. Além disso, o aumento crescente dos custos de diferentes processos de tratamento de águas e/ou gases que utilizam carvões ativados associados às dificuldades operacionais de recuperação e a reutilização desses materiais em grande escala tem estimulado a pesquisa por novos protocolos e métodos de preparação desses materiais com características adsorventes e magnéticas⁶⁸.

As micro-ondas interagem diretamente com o interior das partículas do material compactado, proporcionando um aquecimento rápido. O uso de micro-ondas permite o alcance de altas temperaturas, curtos tempos de processamento e, portanto, grande economia de energia^{31,68}.

Cabe salientar que na maioria das vezes os carvões ativados produzidos não apresentam características magnéticas, sendo este um dos maiores desafios. Ou seja, o foco do trabalho desenvolvido na patente foi produzir materiais a base de biocarbono que acumulem um elevado magnetismo em conjunto com uma alta área superficial.

Objetivos

Desenvolver materiais a base de biocarbono ativos para a remoção de contaminantes emergentes de efluentes aquosos.

Etapas realizadas para atingir os objetivos (Objetivos Específicos):

Carvão ativado de tucumã para a remoção de contaminantes emergentes.

1- Preparo de pastas de semente de tucumã com sais de zinco (ativador químico) e posterior pirólise em forno de micro-ondas.

2- Lixiviação ácida com HCl 6,0 M para remoção máxima de compostos de zinco após a pirólise

3- Caracterização do carvão ativado por diversas técnicas de caracterização, tais como FTIR, SEM, pH_{pzc} , TGA, isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, para a determinação da S_{BET} e a distribuição de tamanho de poros. análise elementar, determinação dos grupos ácidos e básicos totais, carácter hidrofóbico e hidrofílico do material.

4- Remoção de 2-nitrofenol de efluentes aquosos. Estudos de adsorção em batelada (cinética e equilíbrio de adsorção em várias temperaturas).

5-Avaliação dos Parâmetros Cinéticos, Equilíbrio e Termodinâmica de adsorção de 2-nitrofenol

6- Avaliação do carvão ativado para tratamento de efluentes simulados contendo vários compostos orgânicos e inorgânicos.

Desenvolvimento de compósitos magnéticos de biocarbono com potencial aplicação na remoção de contaminantes emergentes e outros poluentes de interesse ambiental.

1- Impregnação de semente de tucumã moída com $ZnCl_2$ (formador de poros) e $NiCl_2$ (substância que originará a magnetização no produto final) formando-se uma pasta. Foram feitas várias pastas com composições químicas diferentes entre biomassa: $ZnCl_2$: $NiCl_2$ (1:0:2; 1:1:1.5, 1:1:2, 1:1:2.5)

2- Pirólise em forno convencional a $600^{\circ}C$ das diversas pasta preparadas anteriormente.

3- Lixiviação parcial usando HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com intuito de remover o máximo possível de compostos de zinco (formador de poros) e o mínimo de compostos de níquel, que produz a magnetização da amostra.

4- Caracterização dos compósitos de biocarbono magnéticos usando VSM, XRD, FTIR, análise elementar, determinação dos grupos ácidos e básicos totais, carácter hidrofóbico e hidrofílico do material, TGA.

5-Avaliar a intensidade de magnetização do compósito de biocarbono e correlacionar com a área superficial das amostras obtidas.

6- Avaliar o uso potencial do compósito magnético de biocarbono para a remoção de diversos poluentes.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Nesta parte serão abordados tópicos referentes aos materiais utilizados na caracterização e produção do carvão ativado referente ao artigo do Tucumã e do carvão ativado magnético referente à patente.

3.1 ARTIGO TUCUMÃ

3.1.1 Adsorvato e Adsorventes

3.1.1.1 Fenol

Para a preparação das soluções de trabalho, foi utilizada água destilada em pH neutro. O fenol utilizado neste trabalho foi o 2-nitrofenol (Figura 3) (CAS 88-75-5; $C_6H_5O_3N$; PM 139,11 g mol⁻¹).

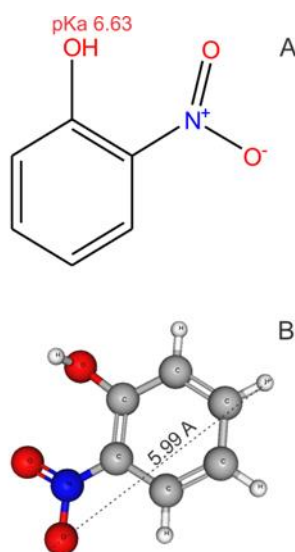


Figura 4 – A: Fórmula estrutural do 2-nitrofenol. B: otimização tridimensional da fórmula estrutural do 2-nitrofenol.

A solução estoque foi preparada pela dissolução do fenol, sem adicional purificação, em água destilada na concentração de 2,00 g L⁻¹. As soluções de trabalho foram obtidas pela diluição da solução estoque de fenol para as concentrações necessárias.

3.1.1.2 Preparação dos Adsorventes

Para a preparação dos carvões ativados (CA)^{78,121} as sementes de Tucumã foram moídas para um diâmetro menor que 300 µm. Para a preparação das pastas homogêneas, 50,0 g da semente de Tucumã foram adicionados a diferentes proporções de ZnCl₂ (1.0:1.0; 1.0:1.5; 1.0:2.0) e posteriormente foi adicionado de água misturados até obter uma pasta. As pastas foram colocadas individualmente em um tubo de quartzo inserido dentro do forno de micro-onda^{78,121}. O tratamento foi realizado sob irradiação de micro-ondas para 320 s sob a energia de micro-ondas de 1200 W e vazão de N₂ 100 mL/min. Em seguida, o sistema foi resfriado, também sob atmosfera de nitrogênio. Então, os materiais pirolisados obtidos após aquecimento foram tratados por mistura com 6 mol L⁻¹ de solução de HCl, sob refluxo em 75°C²⁹. Os CA foram rotulados de acordo com as proporções de sementes de tucumã com cloreto de zinco, ou seja, CAT-1.0 (1.0:1.0 sementes de tucumã : ZnCl₂), CAT-1.5 (1.0:1.5 sementes de tucumã : ZnCl₂) e CAT-2.0 (1.0:2.0 sementes de tucumã ZnCl₂).

3.1.2 Caracterização dos Adsorventes

3.1.2.1 Estudos de Adsorção

Os testes de adsorção no equilíbrio para o 2-nitrofenol nas três amostras do carvão ativado foram realizados com o pH foi fixo em 7,0, as concentrações iniciais das soluções de 2-nitrofenol variaram de 150 a 2200 mg L⁻¹, foram investigados os tempos de contato entre 1 e 120 min, e as temperaturas de 25,0°C ± 0,1°C a 50,0°C ± 0,1°C. Para agitação dos testes foi utilizado um agitador com termostato dentro de uma câmara com um rigoroso sistema de temperatura controlada (precisão de 0,1°C) fornecida pela Oxylab (RS, Brasil).

Para os testes de adsorção, foram misturados uma certa quantidade de carvão com alíquotas de 20,00 mL da solução de 2- nitrofenol em tubos Falcon de 50,0 mL. Os frascos foram tampados e colocados horizontalmente no agitador (25,0°C ± 0,1°C a 50,0°C ± 0,1°C), e o sistema ficou em agitação entre 1 e 120 min. Após o tempo estipulado, os frascos foram removidos e centrifugados para separar os adsorventes das soluções aquosas. As soluções residuais de 2-nitrofenol depois da adsorção foram medidas utilizando-se um espectrofotômetro UV-Visível no comprimento de onda 278 nm e a

capacidade de adsorção (q_e) foi determinada utilizando-se a relação mostrada na equação 2 descrita anteriormente.

3.1.2.2 Modelos de Cinética

O processo de adsorção é sempre apoiado por parâmetros cinéticos¹²². Sabendo a cinética de adsorção, é possível conceber e conduzir processos de adsorção de forma mais eficaz. Os modelos utilizados para analisar os dados da cinética foram de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem, e de ordem geral, cujas equações foram dadas anteriormente

3.1.2.3 Modelos de Isotermas

Os modelos utilizados para analisar os dados de equilíbrio foram Langmuir, Freundlich e Liu, representados nas equações dadas anteriormente.

3.2.1.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os três materiais utilizados no artigo, para a identificação do grupo funcional da superfície dos CAs, foram submetidos a análise Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (Bruker, modelo alpha). As amostras foram preparadas com pastilha de KBr, e registradas no espectro de FTIR com 64 leituras por amostra usando uma resolução de 4 cm^{-1} . As varreduras dos comprimentos de onda foram feitas no intervalo de 4000 e 400 cm^{-1} ¹²³.

3.1.2.5 Determinação do Potencial de Carga Zero

O ponto de carga zero (pH_{pzc}) dos adsorventes foram determinados adicionando 20 mL de um solução de NaCl $0,05\text{ mol L}^{-1}$ com prévio ajuste de valor de pH inicial, as soluções tiveram seus valores de pH¹²⁴ entre 2 e 10 (soluções de $0,10\text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e HCl foram utilizadas para ajuste) colocados 50 mL das soluções em tubos Falcon com 50 mg de adsorvente (CAT-1.0, CAT-1.5 e CAT-2.0) e imediatamente fechados. As suspensões foram colocadas sob agitação constante em uma câmara climatizada (Oxylab) a 25°C por 48h. Após, as soluções foram centrifugadas, em uma centrífuga Unicen M Herolab (Stuttgart, Alemanha), a 3600 rpm por 10 min para separar o adsorvente da solução aquosa. O pH inicial (pH_i) das soluções foram medidas usando as soluções que não tiveram nenhum contato com o sólido adsorvente, já os valores de pH final (pH_f) do

sobrenadante foram registrados após o contato com o sólido. O valor de pH_{pzc} é o ponto onde a curva de ΔpH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) versus pH_i cruza uma linha igual a zero¹²⁴.

A acidez e basicidade total dos CA foram determinados utilizando o método de titulação de Boehm descrito na literatura¹²⁵.

3.1.2.6 Acidez e Basicidade Total

Para determinação da Hidrofobicidade/Hidrofilicidade das superfícies, foram secos os carvões e copos de béquer de 10 mL a 70°C por 24 h^{126,127}. E, em seguida, estes foram resfriados em dessecador, e pesados em balança analítica para obtenção do peso exato das amostras e dos béqueres. Depois, os copos foram dispostos em frascos Erlenmeyer tampados, contendo 60 mL de solvente (água ou *n*-heptano) dentro de uma câmara climatizada regulado à temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ em condição estática. As amostras foram colocadas em uma forma que não estavam em contato com o solvente ou parede do Erlenmeyer. Após 24 h, as amostras foram removidas cuidadosamente dos Erlenmeyer, secas e pesadas novamente. A quantidade de vapor máxima adsorvida no CA foi obtido pela diferença entre o peso final e inicial e expressos em mg g^{-1} ^{126,127}. A Hidrofobicidade/Hidrofilicidade no equilíbrio foi calculada pela a razão de vapor de *n*-heptano adsorvida (mg g^{-1}) e a quantidade de vapor de água adsorvida (mg g^{-1}).

$$HI = \frac{\text{massa do vapor de } n\text{-heptano adsorvido/massa do adsorvente}}{\text{massa do vapor de água adsorvido/massa do adsorvente}} \quad \text{Eq 25}$$

3.1.2.7 Controle de Qualidade e Avaliação Estatística dos Parâmetros Cinéticos e Isotérmicos

Para obter precisão, confiabilidade e reprodutibilidade dos dados, foi assegurado que todas as soluções de 2-nitrofenol foram mantidas em garrafas de vidro com tampa. Todas as garrafas foram adequadamente limpas, imersas em solução de $1,4 \text{ molL}^{-1}$ de HNO_3 , enxaguadas com água deionizada, secas e estocadas em local apropriado¹²⁸.

As soluções padrão de 2-nitrofenol ($10.00\text{-}220.0 \text{ mg L}^{-1}$) foram utilizadas para calibração analítica em paralelo com o branco (água destilada). Para calibração linear analítica foi utilizado o Software UV Win (T90+ PG Instruments) para obtenção da curva analítica. As medidas analíticas foram realizadas em triplicata e a precisão dos padrões foi $< 3\%$ ¹²⁹. O limite de detecção da solução de 2-nitrofenol foi $0,14 \text{ mg L}^{-1}$ com uma

razão de sinal/ruído igual a 3. Para a precisão nas medidas, uma solução padrão de 2-nitrofenol (80 mg L⁻¹) foi usada como controle de qualidade a cada cinco medidas¹²⁹.

O ajuste não linear dos dados de cinética e equilíbrio foi avaliado utilizando o método Simplex e as sucessivas interações foram calculadas utilizando o algoritmo Levenberg–Marquardt baseados nas facilidades de ajuste não linear do software Microcal Origin 2018. Os modelos não lineares foram avaliados utilizando o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}), e do desvio padrão dos resíduos (SD), que medem as diferenças entre as quantidades de adsorvato que foram adsorvidas previstas pelos modelos e as quantidades experimentais de adsorvato adsorvidas. As equações 28, 29 e 30 mostram, respectivamente, as expressões matemáticas para R^2 , R^2_{adj} e SD ¹²².

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2} \right) \quad \text{Eq 26}$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad \text{Eq 27}$$

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2} \quad \text{Eq 28}$$

Nas equações acima, $q_{i,model}$ é o valor da capacidade individual de adsorção prevista pelo modelo; $q_{i,exp}$ é o valor experimental individual de cada medida; \bar{q}_{exp} é a média dos q de todos os valores experimentais; n é o número de experimentos; p é o número de parâmetros de ajuste do modelo.

3.1.2.8 Simulação de Efluente Industrial

Em pH 7, duas simulações de efluentes industriais foram preparados de acordo com efluentes industriais reais¹²¹. A composição e as características das duas simulações de efluentes estão na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química da simulação de efluentes.

Fenóis	Concentração (mg L ⁻¹)	
	Efluente A	Efluente B
2-nitrofenol	50	100
resorcinol	5	10
3-aminofenol	5	10
Fenol	5	10
o-cresol	5	10
m-cresol	5	10
2-cloro-fenol	5	10
bisfenol A	5	10
4-nitrofenol	5	10
hidroquinona	5	10
Outros compostos orgânicos		
Ácido Húmico	10	10
Compostos Inorgânicos		
Sulfato de Sódio	20	20
Carbonato de Sódio	20	40
Cloreto de Sódio	20	40
Nitrato de Potássio	20	40
Fosfato de Sódio	20	40
pH ^a	7	7

^a soluções de pH foram ajustadas com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e/ou HCl 0,1 mol L⁻¹.

3.2 PATENTE

3.2.1 Preparação dos Compósitos de Biocarvões Ativado Magnéticos

Na patente desenvolvida, foram preparados novos compósitos de biocarvões ativado magnéticos com alta área superficial a partir de biomassa lignocelulósica caroço de tucumã impregnada com mistura de solução mista contendo cloreto de zinco (II) e cloreto de níquel (II), denominados de CMT-1.5, CMT-2.0 e CMT-2.5. Eles foram desenvolvidos por um processo simples de produção de carvões ativado, e não apenas apresentam altas áreas superficiais como também apresentam propriedades com características de alta magnetização. Este processo acarretou um uso mais abrangente destes carvões como na remoção de contaminantes emergentes como fármacos, hormônios, pesticidas corantes, fenóis, cátions metálicos, gases, em estações de tratamento de efluentes aquosos e/ou gasosos.

Na Figura 5 abaixo, temos todo o processo de produção dos carvões magnéticos explicado resumidamente. Assim, se iniciou com a trituração, moagem e peneiração de biomassa vegetal lignocelulósica (caroço de tucumã) em peneira de 250 µm para a

obtenção de um pó. Após foram preparadas três soluções aquosas mistas com diferentes concentrações dos sais cloretos de zinco (II) e níquel (II).

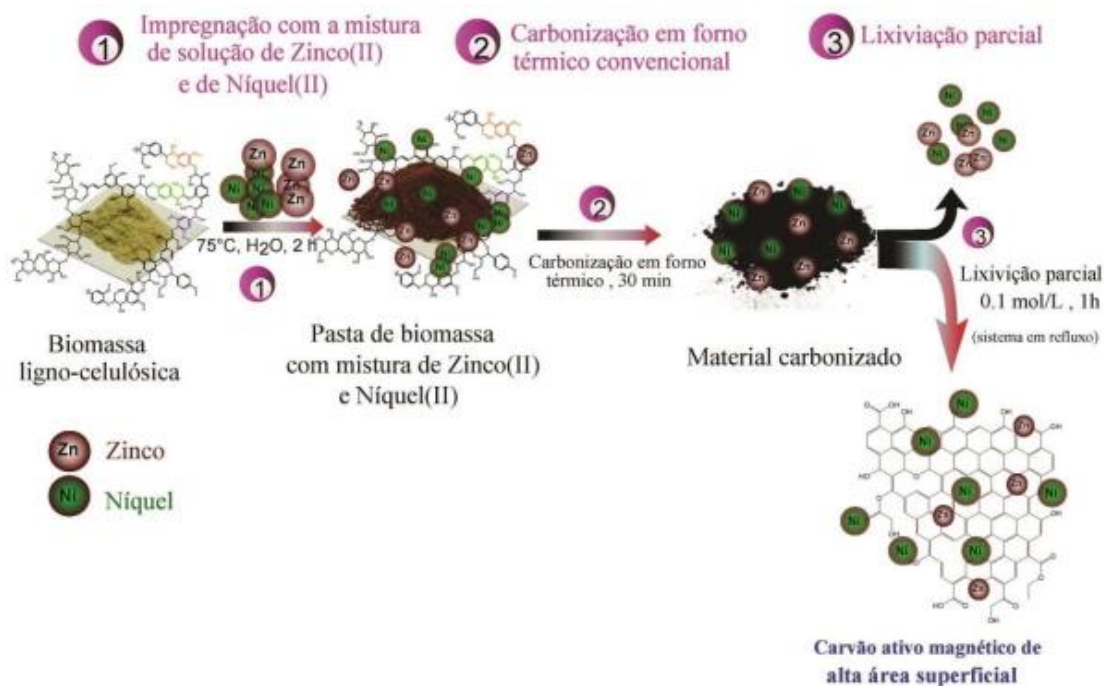


Figura 5 – Representação resumida da produção dos carvões magnéticos de tucumã.

Em um balão de fundo chato foram adicionados 100,0 gramas de caroço de tucumã na forma de pó à solução preparada dos sais de cloreto de zinco (II) e níquel (II) em um sistema reacional sob agitação mecânica contínua, temperatura entre 70 e 90°C por um tempo de 100 a 150 minutos para a obtenção de uma pasta. As proporções em massa dos sais $\text{ZnCl}_2:\text{NiCl}_2$:biomassa lignocelulósica foram de 1,0:1,5:1,0; 1,0:2,0:1,0 e 1,0:2,5:1,0. Em seguida essa pasta foi colocada em uma estufa entre 80 e 110°C por um tempo de 8 a 24 horas para secagem.

As pastas apresentavam as mesmas quantidades de caroço de tucumã e cloreto de zinco (II), e o que variavam entre elas era a proporção de cloreto de níquel (II), devido a intenção de chegar a um carvão magnético com alta área superficial. Para a produção do carvão em si, as pastas foram colocadas em um reator de quartzo, o qual foi inserido no interior de um forno térmico tubular convencional para a realização do processo de pirólise (carbonização). Esta carbonização da pasta ocorreu a uma temperatura na faixa de 550 a 800°C , por um tempo de 30 a 60 minutos, sob atmosfera inerte de gás nitrogênio com vazão de 100 a 250 mL min^{-1} . Nesta etapa de pirólise, a biomassa vegetal foi carbonizada e compostos inorgânicos foram produzidos e retidos nos poros do carvão

ativado. Em seguida o sistema reacional foi resfriado depois da carbonização por 30 a 50 minutos sob atmosfera inerte de gás nitrogênio com a vazão de 100 a 250 mL min⁻¹ até chegar a uma temperatura menor ou igual a 200°C. Após resfriamento até essa temperatura, a vazão do gás inerte foi interrompida, e assim, os carvões estavam praticamente prontos.

Como etapa final da preparação, os carvões passaram pelo processo de lixiviação parcial do material carbonizado com solução de HCl 0,05 a 0,5 mol L⁻¹ sob refluxo por um tempo de 30 a 70 minutos para completar o processo de ativação química. Este processo de lixiviação é uma etapa muito importante pois mantém as propriedades magnéticas do carvão ativado produzido e ao mesmo tempo desenvolve os poros no adsorvente, pois possibilita a liberação dos poros do material ocupados pelos compostos inorgânicos resultando em um grande aumento da área superficial do produto final. Em seguida eles foram filtrados e lavados com água destilada em abundância até o valor de pH das águas de lavagem atingirem o valor entre 6 e 7. Para finalizar, os carvões ativados denominados CMT-1.5, CMT-2.0 e CMT-2.5, foram colocados em uma estufa para secagem a uma temperatura de 90 a 110°C por um tempo de 12 a 24 horas e em seguida foram peneirados em peneira de 53 a 83 µm para obter um produto final com diâmetro de partícula na faixa de 53 a 83 µm.

3.2.2 Caracterização Magnética

A natureza magnética dos compósito de biocarvões magnéticos de tucumã (CMT) foi medida utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM, do inglês *vibrating sample magnetometer*) (Lakeshore VSM 7410).

3.2.3 Difração de Raio X

Para a verificação da presença de compostos inorgânicos, as análises de difração de raios X (XRD, do inglês X-ray diffraction) dos adsorventes foram realizadas em um difratômetro Philips X'pert MPD (PANalytical, Almelo, Holanda), operado a 40 kV e 40mA, com radiação Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

3.2.4 Estudo de Adsorção

Os estudos de adsorção são necessários para avaliar a habilidade dos adsorventes na remoção dos adsorvatos em soluções aquosas que serão restados. Cada experimento

foi realizado usando tubos Falcon de 50,00 mL contendo uma quantidade determinada de 30 mg de cada adsorvente juntamente com 20,00 mL de solução aquosa dos adsorvatos testados. No caso da patente foram testados quatorze adsorvatos diferentes entre fármacos, fenóis e aminas aromáticas. Todos as soluções dos adsorvatos foram preparadas em água destilada.

3.3 ARTIGO TUCUMÃ E PATENTE

3.3.1 Caracterizações Comuns entre os dois Trabalhos

3.3.1.1 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada utilizando-se um analisador elementar CHN/S¹⁴⁰ Perkin-Elmer modelo (M 2400). Os valores de porcentagem total de carbono (C), nitrogênio (N), hidrogênio (H) e enxofre (S) foram determinados nas amostras de CAT-1.0, CAT-1.5, CAT-2.0, CMT-1.5, CMT-2.0 e CMT-2.5.

3.3.1.2 Propriedades Texturais

Para determinação da área superficial e da porosidade de todos os carvões foram obtidos usando adsorção de N₂ (Quantachrome NOVA 4200 Analyzer). As medidas foram realizadas em 77 K. Antes das medidas, as amostras foram de gaseificados por 16 h a 180°C. A superfície específica foi calculada no intervalo de pressão relativa de 0,05-0,3 utilizando o método Brunauer, Emmett e Teller (BET)¹³⁰. O tamanho do poro e a distribuição do volume de poros foram calculados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH)¹³⁰ usando a isoterma de dessorção.

3.3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As microestruturas dos adsorventes tanto magnéticos como não-magnéticos foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio Jeol, modelo JSM 6060. Com voltagem de aceleração de 15 a 20 kV, ampliação variável entre 500 - 5000 vezes e tensão de 10 kV, utilizando elétrons secundários para a melhor resolução da imagem.

3.3.1.4 Análise Termogravimétrica

Já a análise térmica das amostras foi realizada utilizando o instrumento TGA modelo SDT Q600 (New Castle, Estados Unidos da América). Para este, aproximadamente 10

mg de cada amostra de carvão magnética o não-magnético foi colocada em um cadinho de platina na panela de uma micro balança e, em seguida, aquecida entre 25°C e 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de ar sintético (100 mL min⁻¹)⁷⁸.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ARTIGO TUCUMÃ

4.1.1 Área Superficial e Porosidade

As características texturais do adsorvente que envolvem a área superficial BET, áreas de superfície externa, área de microporos, volume total de poros, volume de microporos e mesoporos, e a quantidade total de N₂ adsorvida podem dar um indício se um determinado adsorvente tem potencial para ser empregado com sucesso em processos de adsorção. Estas características texturais são importantes porque estão estreitamente relacionadas com a capacidade de adsorção¹³¹. Vários estudos têm demonstrado que a aplicação de carvão ativado é dependente da distribuição de poros para os adsorventes^{29,78,121,126,127,131}.

As características texturais dos CA em forno de micro-ondas a partir de sementes de tucumã sob diferentes proporções de ZnCl₂ estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades texturais dos carvões de tucumã.

Amostra	Volume adsorvido de N ₂ (cm ³ g ⁻¹)	Área Superficial BET (m ² g ⁻¹)	Área microporo (m ² g ⁻¹)	Área superfície externa (m ² g ⁻¹)	Volume total do poro (cm ³ g ⁻¹)	Volume microporo (cm ³ g ⁻¹)	Volume mesoporos (cm ³ g ⁻¹)
CAT-0.0	43,32	28,64	21,58	7,06	0,0625	0,0102	0,0523
CAT-1.0	254,8	561,2	110,8	450,4	0,3931	0,04662	0,3465
CAT-1.5	342,2	797,1	185,5	611,6	0,5282	0,08054	0,4477
CAT-2.0	588,6	1318,0	106,1	1212	0,9090	0,03652	0,8725

Analisando esses resultados, verifica-se que as propriedades texturais diferem dependendo da relação de ativação do agente. Para a quantidade total de N₂ adsorvida, nota-se que seus de volume valores aumentam com o aumento do agente de ativação (ver Tabela 1). Os montantes totais de N₂ adsorvidos foram 43,32, 254,8, 342,2 e 588,6 cm³ g⁻¹ para as amostras, CAT-0.0, CAT-1.0, CAT-1.5 e CAT-2.0, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os valores de BET e volume total de poros. As maiores quantidades de N₂ adsorvidas correspondem a uma maior área superficial e um maior volume total de poros.

Outros parâmetros que são úteis para a análise desses materiais de carvão ativado são superfície externa, volume de microporos e volumes de mesoporos. Como mostrado na

Tabela 2, estes parâmetros seguiram as mesmas tendências da área BET e volume total adsorvido, como já observado para outros CAs^{121,126}. Em relação à superfície externa, observa-se um ligeiro aumento com o aumento da impregnação com ZnCl₂.

Ainda de acordo com a Tabela 2, verificou-se que a pirólise da semente do tucumã sem a impregnação de ZnCl₂ (CAT-0.0) resultou em um material sólido com uma área superficial baixa (28,64 m² g⁻¹). Logo, viu-se claramente que a quantidade de ZnCl₂ causou um efeito sobre a S_{BET} e a porosidade dos carvões. Estes resultados podem ser justificados pelo fato de que quando o processo de impregnação e sua relação é aumentada de 1,0 para 2,0, mais íons metálicos são complexados com os grupos funcionais presentes na biomassa durante a etapa de formação do carvão da biomassa e de ZnCl₂⁸². Após a pirólise, a compostos inorgânicos ocupam um considerável volume da matriz carbonadas^{78,123}. Quando esses compostos inorgânicos são eliminados na etapa de lixiviação com HCl 6,0 mol L⁻¹, o volume que eles ocupam na matriz carbonada fica livre, formando poros no adsorvente.

Também é valioso para classificar os CAs pela relação entre a microporosidade e mesoporosidade, Por isso, os volumes de microporos foram divididos pelo volume total de poros e os valores foram multiplicados por 100%, As percentagens de microporos obtidos foram 75,35%, 11,86%, 15,25% e 4,02% para CAT-0.0, CAT-1.0, CAT-1.5 e CAT-2.0, respectivamente. Com base nesses valores, claramente é visto que todos os CAs obtidos impregnados com ZnCl₂ foram predominantemente materiais mesoporoso^{126,132}, o que facilita a aplicação dos CAs em processos de adsorção, onde os adsorvatos se difundem através dos poros dos adsorventes¹³². Com poros maiores, existe uma menor resistência, para que o adsorvato se difunda pelos poros, aumentando a taxa de adsorção. Sendo assim, o material microporoso CAT-0.0 com baixa área superficial e baixo volume total de poros não deve ser um bom adsorvente para a remoção de poluentes orgânicos a partir de soluções aquosas, conforme já relatado na literatura²⁹. Esta observação justifica a razão pelo qual o material CAT-0.0 não deve ser utilizado como adsorvente para remoção do 2-nitrofenol a partir de efluentes aquosos e também por essa razão não foram feitas mais caracterizações desse material²⁹. Contrariamente, todos os CAs impregnados com ZnCl₂ produzidos a partir da semente de tucumã apresentam excelentes características texturais que irão melhorar o seu desempenho como adsorventes para remoção de moléculas orgânicas de efluentes aquosos.

4.1.2 Análises de SEM

As amostras de carvão ativado CAT-1.0, CAT-1.5 e CAT-2.0 foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (SEM)^{78,131,132} a fim de investigar suas superfícies morfológicas. As superfícies referentes às amostras são mostradas na Figura 4 e apresentam diferenças de textura. A amostra CAT-1.0 exibe superfície moderadamente homogênea com algumas rachaduras e furos. Já as amostras CAT-1.5 e CAT-2.0 pode-se observar a partir de microestruturas a formação de orifícios. A quantidade de $ZnCl_2$ utilizada para impregnar a biomassa tem efeito na formação de orifícios na matriz carbonada^{78,132}.

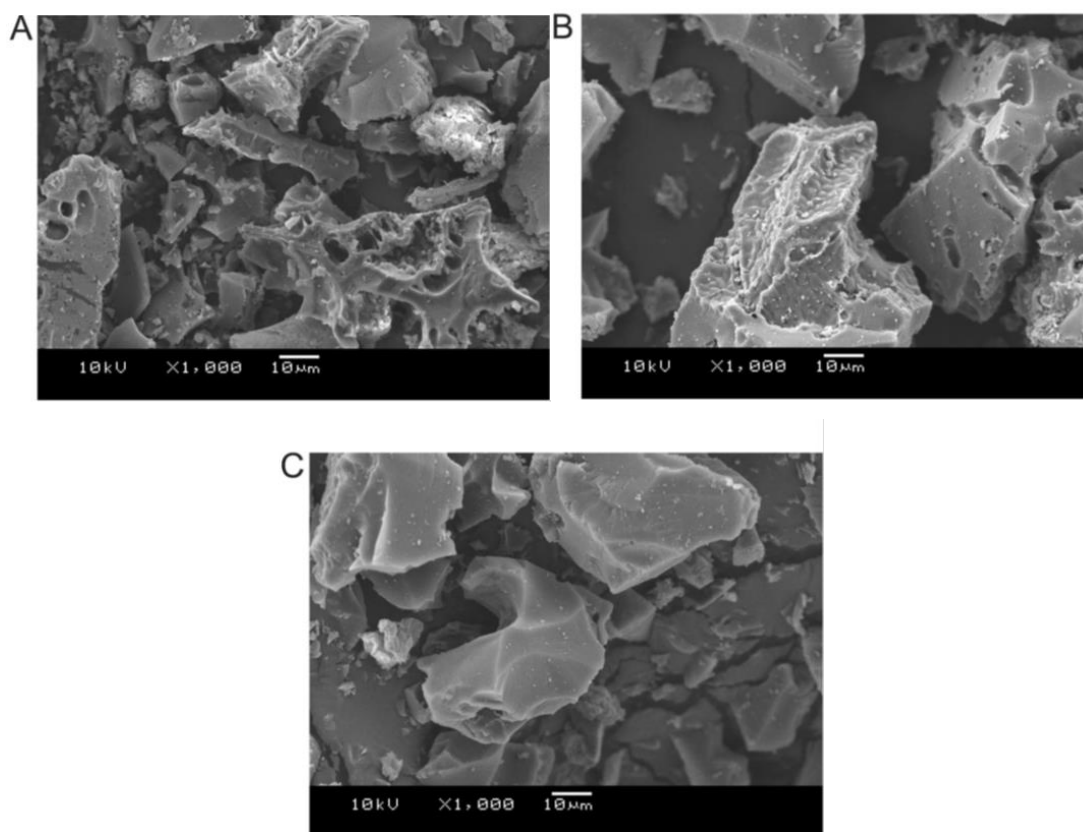


Figura 6 – Imagens SEM de (A) CAT-1.0; (B) CAT-1.5 e (C) CAT-2.0.

Com isso conclui-se que a quantidade de $ZnCl_2$ influencia em um melhor desenvolvimento da morfologia das estruturas dos CAs, no qual, o aumento da quantidade de $ZnCl_2$ levou a um aumento nos defeitos de superfície das amostras CAT-1.5 e CAT-2.0^{78,132}. Estes defeitos de superfície, por sua vez, aumentam os macroporos dos CAs, facilitando a difusão do líquido através dos pequenos poros do carvão ativado, resultando em um aumento da taxa de adsorção e na capacidade de adsorção das amostras CAT-1.5

e CAT-2.0 em relação a amostra CAT- 1.0 (ver Tabela 2). Estes resultados coincidem com as propriedades texturais apresentadas, onde CAT-1.5 e CAT-2.0 contém áreas de superfície específica e porosidades superiores (ver Tabela 2).

4.1.3 Análise de TGA

As figuras 2(A)-(C) apresentam as curvas de perda de massa das amostras CAT-1.0, CAT-1.5 e CAT-2.0 em N₂ da temperatura ambiente até 800°C e posteriormente ar sintético de 800° até 1000°C. Nelas, é possível observar que as curvas TGA para todos os três carvões apresentaram grande similaridade. As curvas TGA dos CAs mostram perfis típicos com três seções de perda de massa. A primeira fase está relacionada à liberação de umidade e água adsorvida, bem como a água de hidratação do carvão ativado^{29,37,79}. Esta fase ocorre até 398,3°C, 460,6°C e 456,0°C, para CAT-1.0, CAT-1.5 e CAT-2.0, respectivamente. A segunda etapa apresentou a maior perda de massa e foi observado em uma faixa de temperatura de aproximadamente 398°C a 630°C para todas as amostras; nesta fase, é atribuída à decomposição da matriz de carbonada das amostras^{29,37,78}.

A terceira região (cerca de 586°C a 1000°C) apresenta uma pequena perda de peso de apenas cerca de 0,06, 0,11%, que corresponde à decomposição do esqueleto carbonatos das amostras^{29,37,78},

A massa residual observada em 1000°C (2,91%, 1,47% e 2,77% para CAT-1.0, CAT-1.5 e CAT-2.0) pode ser associado com o teor de cinzas do carvão ativado desde que as curvas de TGA foram obtidas com ar sintético (no intervalo de 800° a 1000°C),

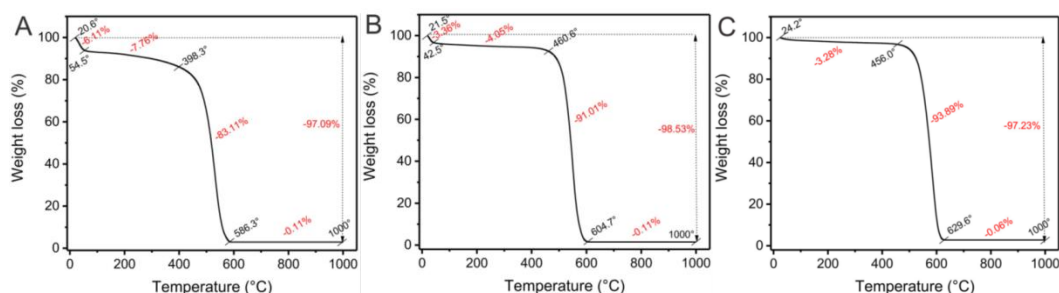


Figura 7 – Curvas TGA de (A) CAT-1.0; (B) CAT-1.5 e (C) CAT-2.0.

4.1.4 Análise FTIR

A análise FTIR foi realizada para obter informações sobre os grupos funcionais na superfície dos CAs. Os grupos funcionais presentes na superfície dos CAs são apresentados na Tabela 3 e na Figura 3^{37,78}.

Os principais grupos encontrados nestes CAs são O-H de fenol ou (-COOH) ácidos carboxílicos, compostos aromáticos e ligações de éter. Pela análise das bandas de FTIR, em todas as três amostras, observa-se que as diferentes proporções de ZnCl₂ não causam mudanças notáveis nos grupos funcionais das superfícies dos CAs.

Tabela 3 – Bandas vibracionais FTIR de CAT-1.0, CAT-1.5 e CAT-2.0. Atribuições baseadas na literatura^{37,78},

FTIR banda (cm ⁻¹)	Atribuição
CAT-1.0	
3434	O-H estiramento
2853, 2922	C-H estiramento assimétrico
1626	Modos do Anel aromático
1463	Estiramento assimétrico carboxilato e anel aromático
1384	Deformação C-H
1421	Anel aromático ou estiramento vibracional da ligação C-C
1112	Estiramento assimétrico C–O–C, O–C–C, C–O de éster, éter, fenol
1053	Estiramento da ligação de glicosídeo (C-O-C) em celulose e hemicelulose
798	Deformação CH fora do plano de anel aromático
CAT-1.5	
3430	O-H estiramento
2848, 2919	C-H estiramento assimétrico
1622	Modos do Anel aromático
1456	Estiramento assimétrico carboxilato e anel aromático
1380	Deformação C-H
1263	Anel aromático ou estiramento vibracional da ligação C-C
1107, 1165	Éter assimétrico C–O–C, O–C–C éster aromático, C–O fenol
1049	Estiramento da ligação de glicosídeo (C-O-C) em celulose e hemicelulose
795	CH deformação fora do plano de anel aromático
CAT-2.0	
3331	O-H estiramento
2847, 2916	C-H estiramento assimétrico
1628	Modos do anel aromático
1541	Estiramento assimétrico carboxilato e anel aromático
1463	Deformação C-H
1262	Anel aromático ou estiramento vibracional da ligação C-C
1106	Estiramento assimétrico C–O–C, O–C–C, C–O de éster, éter, fenol
1051	Estiramento da ligação de glicosídeo (C-O-C) em celulose e hemicelulose
798	Deformação CH fora do plano de anel aromático

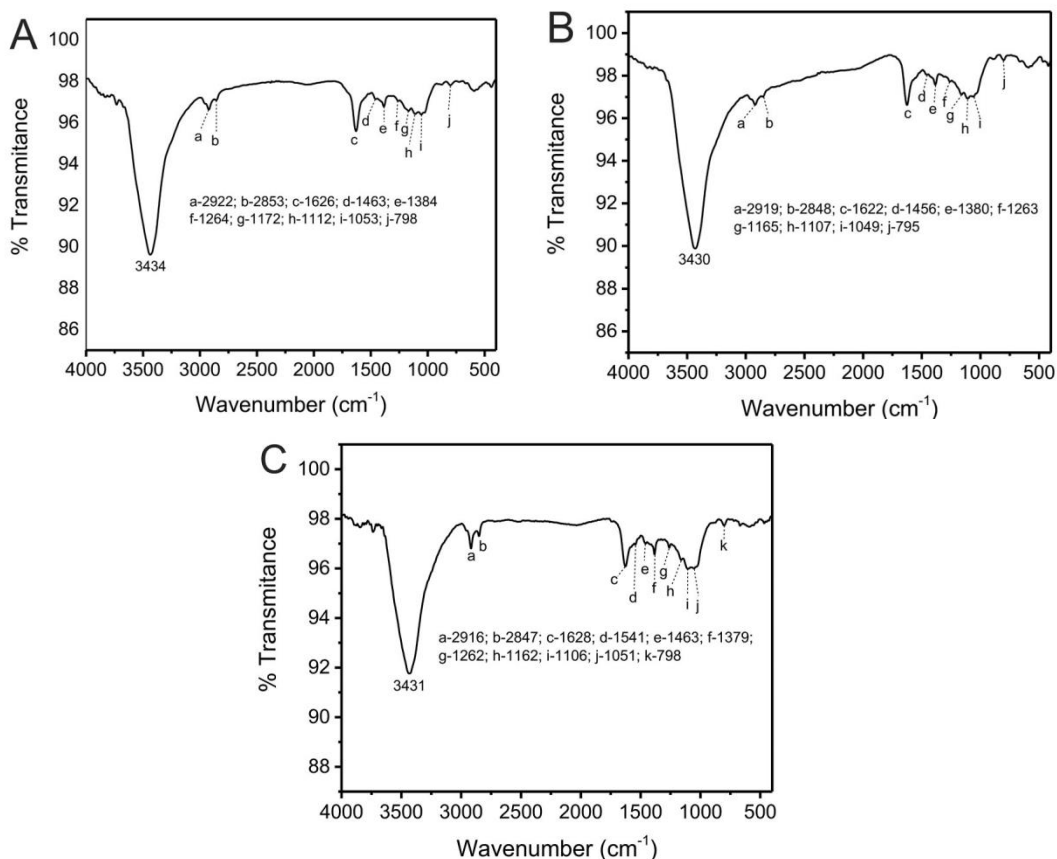


Figura 8 – Curvas FTIR de: (A) CAT-1.0; (B) CAT-1.5 e (C) CAT-2.0

4.1.5 Análise Elementar

Análise elementar de sementes de tucumã (TUC) *in natura* e dos carvões (CAT-1.0, CAT-1.5, CAT-2.0) são apresentados na Tabela 4. O teor de carbono dos CAs é maior quando comparada com a semente de tucumã *in natura*. A matéria-prima da semente de tucumã (TUC) apresentou 48,80% de carbono, 6,66% de hidrogênio, 0,69% de nitrogênio e 0,151% de enxofre. No entanto, quando a matéria-prima foi submetido à pirólise seguida pela etapa de lixiviação com HCl e lavagem com água^{29,78}, a quantidade de carbono aumentou na medida em que a proporção de ZnCl₂ aumentou, passando a apresentar valores de 76,7% (CAT-1.0) para 81,5% (CAT-2.0) considerando que o teor de hidrogênio diminuiu de 3,00% para 2,29%. O conteúdo de nitrogênio aumentou proporcionalmente com o aumento de ZnCl₂, e a quantidade de enxofre diminuiu. Os resultados da análise mostram que a formação de carvão ativado aumenta a porcentagem de carbono nas amostras, apresentando valores próximos do carvão ativado comercial (PAC). O aumento do teor de carbono nas amostras pirolisadas em relação a biomassa inicial é esperado, porque ocorrem reações de perdas de grupos voláteis, polimerização,

e aromatização, no qual a relação C/H é aumentada. O aumento da percentagem de N também é devido, a formação de grupos de piridina e pirrol na estrutura carbonada¹¹⁹.

4.1.6 Ponto de Carga Zero (pH_{pzc}), Acidez e Basicidade Total (Titulação de Boehm) e Hidrofobicidade/Hidrofilicidade

A química de superfície de qualquer material (como material de carbono) é determinada pela presença de sítios ácidos e básicos da sua superfície. O ponto de carga zero de CAs (pH_{pzc}) é o valor de pH onde o somatório das cargas positivas é igual à soma de cargas negativas na superfície do sólido, ou seja, zero¹²⁴.

Em valores de pH acima do pH_{pzc} , a superfície apresenta carga negativa, e o adsorvente iria atrair cátions. Por outro lado, em valores de pH abaixo do pH_{pzc} , a superfície apresenta carga positiva, tornando-o capaz de atrair ânions³⁷.

Pode-se observar na Figura 4 que os valores de pH_{pzc} para CAT-1.0, CAT-1.5 e CAT-2.0 são 4,44, 5,96 e 6,71, respectivamente. Estes valores de pH_{pzc} revelam que as superfícies dos CAs são ácidas, e sua acidez diminuiu com o aumento da quantidade de $ZnCl_2$. Estes valores estão de acordo com os testes de HI (razão hidrofobicidade/hidrofilicidade) (ver Tabela 4), na qual superfícies hidrofílicas foram o resultado para todas as amostras. A amostra CAT-2.0 apresenta maior hidrofilicidade, seguido por CAT-1.5 e CAT-1.0. Quanto menor for o HI, mais hidrofílico é o material e vice-versa. A somatória dos grupos ácidos e grupos básicos está diretamente relacionado ao valor de HI. Tanto grupamentos ácidos quanto básicos são polares. Dessa forma, aumenta-se a quantidade total de grupos funcionais, a polaridade do carvão ativado aumenta, e por consequência, diminui o valor de HI.

Deve ser salientado que nas superfícies dos CAs, de acordo com a titulação de Boehm, estão presentes ambos os grupos funcionais ácidos e básicos, mas a presença de grupos funcionais de ácidos (carboxilatos e fenóis) são majoritárias nas superfícies dos carvões ativados. O que pode ser confirmado por seu caráter ácido indicado no ponto de carga zero (pH_{pzc}), na acidez e basicidade total e na Hidrofobicidade/Hidrofilicidade (ver Tabela 4).

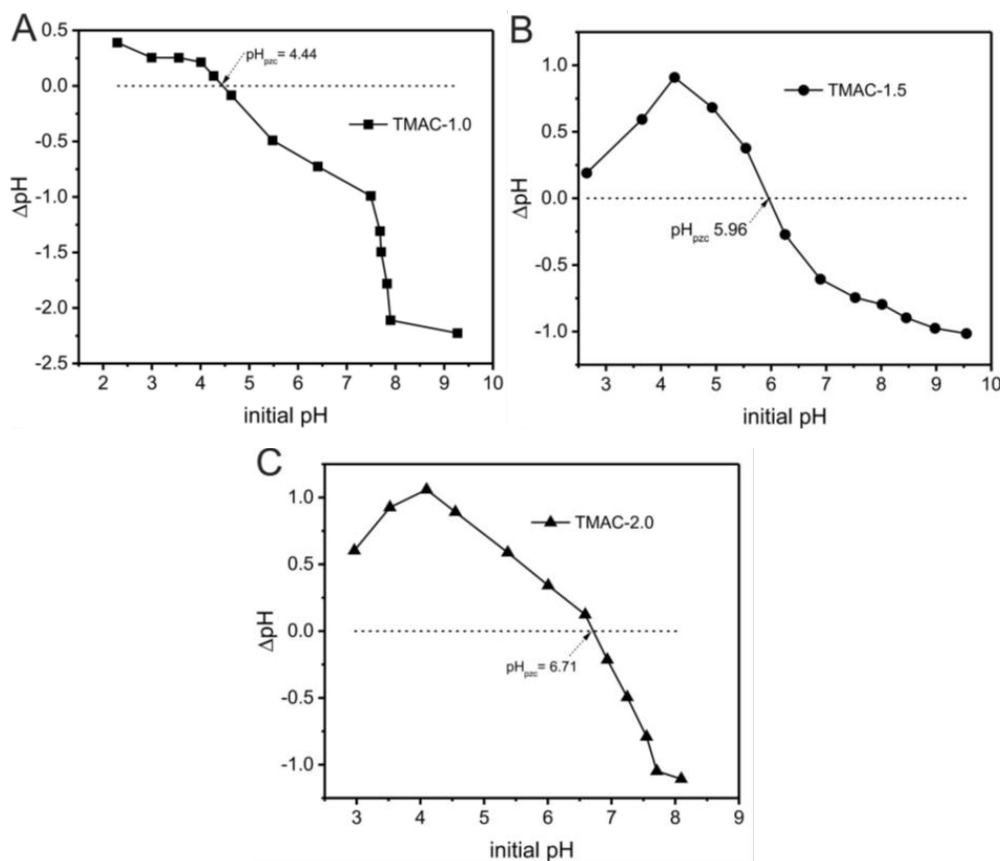


Figura 9 – pH no ponto de carga zero para as amostras de carvão ativado,

Estes valores de hidrofobicidade e do pH_{pzc} , estão de acordo com a acidez total das superfícies dos carvões. Os grupos hidrofílicos sobre a superfície do carvão ativado está relacionada com os grupos de ligações de hidrogênio, que diminuem da amostra CAT-1.0 para a amostra CAT-2.0. De acordo com estes resultados, é possível ver que a quantidade de $ZnCl_2$ causou uma ligeira influência sobre a superfície química dos CAs que poderiam influenciar o desempenho dos carvões durante testes de adsorção¹²⁴⁻¹²⁶.

A titulação de Boehm é uma técnica comumente adotada para caracterizar e analisar a funcionalidade da superfície de diversos materiais carbonados em relação aos grupos ácido e básicos em amostras de carbono^{78,127,133}. Sendo assim, a titulação de Boehm foi utilizada para analisar quantitativamente os grupos funcionais da superfície dos CAs, para dar informações sobre a acidez total e a basicidade (estes resultados estão apresentados na Tabela^{78,127,133}, Esta informação é útil para explicar o processo de adsorção e confirmar sobre a Hidrofobicidade/hidrofilicidade e outras análises de superfície.

Tabela 4 – Hidrofobicidade/hidrofilicidade (HI), composição elementar e grupos ácidos e básicos na superfície dos carvões ativados,

HI		Acidez Total (mmol.g ⁻¹)	Basicidade Total (mmol.g ⁻¹)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
TUC	-	-	-	48,8 ± 1,2	6,66 ± 0,17	0,69 ± 0,02	0,151 ± 0,004
CAT-1,0	0,782 ± 0,002	1,4690 ± 10 ⁻⁴	0,0070 ± 10 ⁻³	76,7 ± 1,9	3,00 ± 0,08	0,96 ± 0,02	0,144 ± 0,004
CAT-1,5	0,887 ± 0,008	0,5021 ± 10 ⁻⁴	0,0070 ± 10 ⁻³	81,2 ± 2,0	2,69 ± 0,07	1,02 ± 0,03	0,132 ± 0,003
CAT-2,0	0,946 ± 0,006	0,4664 ± 10 ⁻⁴	0,0071 ± 2, 10 ⁻³	81,5 ± 2,0	2,29 ± 0,06	1,47 ± 0,04	0,124 ± 0,003
PAC	1,233 ± 0,005	-	-	76,7 ± 1,9	1,96 ± 0,05	0,36 ± 0,01	SD

4.1.7 Cinética de Adsorção

O entendimento sobre a taxa de adsorção é altamente importante para avaliação da remoção dos compostos emergentes, a partir de soluções aquosas. A capacidade de adsorção do 2-nitrofenol nos CA de semente de tucumã em função do tempo é mostrada na Figura 8 e seus parâmetros na Tabela 5. As curvas de cinética e os parâmetros foram determinados utilizando três modelos de cinética: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem geral^{77,84,122}.

A adequação dos modelos foi analisada utilizando os valores do coeficiente de determinação ajustado (R^2_{Adj}) e desvio padrão (SD)¹³. Valores baixos de SD e altos de R^2_{Adj} sugerem menor disparidade entre os valores de teórico (q_t) e experimental (q_{exp}). Neste caso, entre os três modelos estudados o modelo de cinética de ordem geral apresentou o menor SD (variando de 0,4847 a 0,5998) e maior R^2_{Adj} com valor de 0,9999 para todos os CAs (ver Tabela 5), o que significa que o q_t predita pelo modelo de ordem geral foi o que mais se aproximou do valor de q_t medido experimentalmente.

O modelo cinético de ordem geral afirma que a ordem do processo de adsorção deve seguir a mesma tendência de uma reação química, onde a ordem de reação é medida experimentalmente, em vez de ser definida por um dado modelo¹²².

Tendo em conta que a equação cinética de ordem geral apresenta diferentes valores para n (Ordem da taxa de adsorção) quando a concentração do adsorvato é alterado, é difícil comparar os parâmetros cinéticos do modelo. Neste contexto, os tempos $t_{1/2}$ e $t_{0,95}$ foram utilizados para comparar a cinética de 2-nitrofenol com os CAs, onde $t_{1/2}$, foi definido como o tempo para atingir a metade de saturação (q_e) em resultados cinéticos, e $t_{0,95}$ foi o tempo para atingir 95% da saturação (q_e)¹²¹.

Como pode ser visto, a adsorção de 2-nitrofenol em todas as três CAs foi muito rápida. Os tempos $t_{1/2}$ e $t_{0,95}$ calculados a partir do modelo cinético de ordem geral, mostrou que 50% e 95% da capacidade de adsorção de equilíbrio para CAT-1.0 foram

obtidas em 2,9 e 15,4 min, para CAT-1.5, estes tempos foram obtidos em 2,6 e 14,1 min, e para CAT-2.0 em 2,2 e 12,6 min, respectivamente. Uma rápida adsorção de 2-nitrofenol em todas os três CAs indicaram alta afinidade entre as moléculas do adsorvato e as superfícies hidrofílicas dos CAs. Para os experimentos, o tempo de contato foi fixado em 30 min para todos os adsorventes.

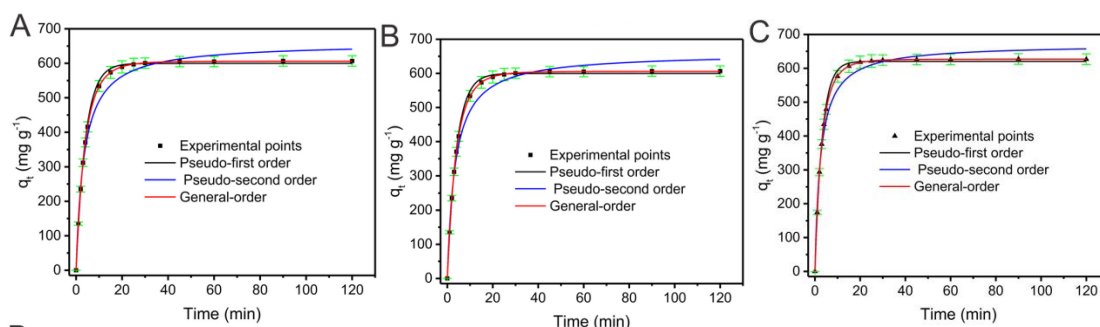


Figura 10 – Curva Cinética de adsorção (A) CAT-1.0; (B) CAT-1.5; (C) CAT-2.0, Temperatura foi fixada em 25°C, concentração de adsorvente 4,0 g L⁻¹; pH inicial 7,0,

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos para adsorção de 2-nitrofenol com CAs. Condições: concentração inicial de adsorvato foi 1100 mg L⁻¹, temperatura fixada em 25°C, concentração do adsorvente 1,5 g L⁻¹, pH inicial da solução 7,0.

	CAT-1.0	CAT-1.5	CAT-2.0
Pseudo-primeira-ordem			
k ₁ (min ⁻¹)	0,2396	0,2669	0,3058
q _e (mg g ⁻¹)	600,2	616,7	621,1
t _{1/2} (min)	2,893	2,597	2,266
t _{0,95} (min)	12,50	11,22	9,800
R ² ajustado	0,9990	0,9988	0,9985
SD (mg g ⁻¹)	6,394	7,073	7,632
Pseudo-segunda-ordem			
k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0005071	0,0005680	0,0006750
q _e (mg g ⁻¹)	652,3	666,0	665,8
t _{1/2} (min)	3,023	2,643	2,225
t _{0,95} (min)	57,43	50,22	42,27
R ² ajustado	0,9880	0,9885	0,9889
SD (mg g ⁻¹)	21,82	21,56	20,71
Ordem geral			
k _N (min ⁻¹ (g mg ⁻¹) ⁿ⁻¹)	0,08107	0,07975	0,08057
q _e (mg g ⁻¹)	656,0	622,7	627,0
N	1,180	1,201	1,223
t _{1/2} (min)	2,867	2,559	2,213
t _{0,95} (min)	15,43	14,14	12,58
R ² ajustado	0,9999	0,9999	0,9999

4.1.8 Isotermas de Equilíbrio

As isotermas de adsorção expressam a relação entre a concentração de adsorvato e sua quantidade adsorvida na superfície de um adsorvente a uma temperatura constante. Isoterma de diversos modelos têm sido utilizadas para aplicar e avaliar os dados experimentais. Alguns destes modelos são Langmuir, Freundlich e Liu, e seus detalhes já foram descritas na seção experimental. As isotermas de adsorção de com solução aquosa de 2-nitrofenol, foram determinados usando as seguintes condições experimentais: pH 7,0, tempo de contato de 30 minutos, concentração de adsorvente de 1,5 gL⁻¹ e temperatura variando de 25°C a 50°C. O equilíbrio em curvas (50°C) e os resultados de todos os parâmetros de Freundlich para todas as temperaturas (25-50°C) são apresentados na Figura 9 e na Tabela 6. Mais uma vez, as mesmas considerações para a adequação dos modelos são baseadas na SD e R²_{adj} (ver Tabela 6). De acordo com os dados o modelo Liu foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para todos os CAs, apresentando maior R²_{adj} e menores valores de SD, o que significa que os valores q teóricos apresentados pelo modelo de isoterma Liu foram mais próximos dos valores q medidos experimentalmente¹²².

Em relação à capacidade máxima de adsorção (Q_{máx}) alcançado pelo modelo Liu (que foi o modelo mais bem ajustado do ponto de vista estatístico), pode-se observar que consideráveis quantidades de 2-nitrofenol foram adsorvidos pelos três carvões ativados; no entanto, a amostra CAT-2.0 mostrou ser o adsorvente com maior Q_{máx}, atingindo o valor de 1382 mg g⁻¹ a 50°C, seguido por CAT-1.5 (1355 mg g⁻¹) e CAT-1.0 (1191 mg g⁻¹). A capacidade de adsorção máxima obtida corrobora com as propriedades texturais dos CAs (área superficial BET e volume total de poros), como já observado para outros fenôis relatadas na literatura¹²¹. Além disso, é importante destacar que o aumento da temperatura promoveu um aumento dos valores de Q_{máx} para a adsorção do 2-nitrofenol para todos os CAs (ver Tabela 6).

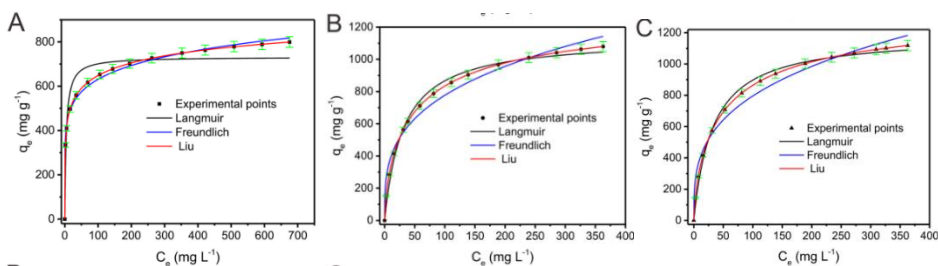


Figura 11 – Isoterma de adsorção de 2-nitrofenol a 50°C dos CAs: (A) CAT-1.0; (B) CAT-1.5 e (C) CAT-2.0.

Tabela 6 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Liu para adsorção de 2-nitrofenol com os CAs.

CAT-1.0						
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
Langmuir						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	1111	1087	1194	1079	859,1	732,1
K_L (L mg ⁻¹)	0,005984	0,007830	0,008534	0,01345	0,03753	0,2253
R^2_{adj}	0,9787	0,9928	0,9878	0,9998	0,9779	0,9185
SD (mg g ⁻¹)	40,69	23,46	34,99	3,795	37,65	62,50
Freudlich						
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/nF})	58,51	70,84	77,49	128,1	197,9	337,6
n_F	2,338	2,453	2,415	3,082	4,124	7,362
R^2_{adj}	0,9160	0,9355	0,9260	0,9494	0,9857	0,9950
SD (mg g ⁻¹)	80,90	70,30	86,30	69,62	30,27	15,47
Liu						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	890,0	944,0	1001	1061	1124	1191
K_g (L mg ⁻¹)	0,008933	0,01036	0,01202	0,01395	0,01619	0,01883
n_L	1,661	1,339	1,489	1,043	0,5555	0,2805
R^2_{adj}	0,9997	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
SD (mg g ⁻¹)	4,942	0,3865	0,3211	0,3095	0,4265	0,4414

CAT-1.5						
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
Langmuir						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	1220	986,0	1369	1325	1027	1134
K_L (L mg ⁻¹)	0,006555	0,01302	0,00857	0,01173	0,03220	0,03244
R^2_{adj}	0,9848	0,9983	0,9923	0,9979	0,9869	0,9901
SD (mg g ⁻¹)	38,32	12,15	29,00	16,30	37,44	34,63
Freudlich						
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/nF})	76,51	100,9	72,69	90,63	175,9	195,5
n_F	2,485	2,839	2,182	2,326	3,360	3,338
R^2_{adj}	0,9305	0,9689	0,9507	0,9604	0,9777	0,9764
SD (mg g ⁻¹)	81,96	51,83	73,24	70,06	48,83	53,52
Liu						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	1007	1068	1135	1203	1275	1355
K_g (L mg ⁻¹)	0,009242	0,01068	0,01235	0,01448	0,01689	0,01971
n_L	1,600	0,8597	1,394	1,189	0,6542	0,6932
R^2_{adj}	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998	0,9999	0,9999
SD (mg g ⁻¹)	3,071	3,254	3,433	4,398	0,5556	0,2672

CAT-2.0						
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
Langmuir						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	1069	963,3	1309	1161	1130	1186
K_L (L mg ⁻¹)	0,009325	0,01592	0,009881	0,01654	0,02584	0,03105
R^2_{adj}	0,9999	0,9950	0,9952	0,9995	0,9939	0,9929
SD (mg g ⁻¹)	3,411	20,61	25,55	7,981	28,14	31,67
Freudlich						
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/nF})	76,02	117,8	89,51	127,2	164,5	192,5
n_F	2,512	3,046	2,417	2,819	3,120	3,247
R^2_{adj}	0,9635	0,9749	0,9432	0,9672	0,9752	0,9761
SD (mg g ⁻¹)	62,45	46,38	87,68	61,78	56,70	58,19
Liu						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	1051	1107	1159	1213	1310	1382
K_g (L mg ⁻¹)	0,009707	0,01103	0,01276	0,01485	0,01719	0,02021
n_L	1,034	0,7634	1,290	0,9153	0,7431	0,7252
R^2_{adj}	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
SD (mg g ⁻¹)	2,149	0,4707	0,6565	0,3627	1,844	0,2516

4.1.9 Comparação da Capacidade de adsorção de diferentes adsorventes

A fim de comparar a eficácia dos CAs de semente de tucumã para remoção do 2-nitrofenol, esta seção traz os resultados de outros trabalhos relatados na literatura com

relevância para a adsorção de alguns compostos de nitro fenólicos a partir de soluções aquosas^{27,86-88,134}.

A Tabela 7 mostra uma comparação entre os valores de Q_{max} entre os CAs de semente de tucumã e outros materiais^{27,86-88,134}. Nesta tabela é possível observar que os adsorventes de tucumã apresentaram valores Q_{max} muito bons quando comparados com outros materiais relatados na literatura^{27, 86-88,134}. Na tabela são apresentados para fins de comparação 11 adsorventes^{27, 86-88,134} mais três carvões CAT-1.0, CAT-1.5 e CAT-2.0, no qual, estes apresentaram maior capacidade de adsorção do que os outros 11 adsorventes relatadas na literatura^{27, 86-88,134}.

Este resultado é muito importante porque evidencia o excelente desempenho dos CAs de semente de tucumã na remoção de 2-nitrofenol quando comparados aos outros adsorventes descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Capacidade de adsorção máxima de diferentes adsorventes utilizados para a remoção de diferentes compostos fenólicos,

Adsorvente	Nitrofenol	Q_{max} (mg g ⁻¹)	Ref.
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	2-nitrofenol	476,2	[134]
Carvão ativado à base de casca de cacau	4-nitrofenol	167,2	[27]
Adsorvente nano zeólito	3-nitrofenol	125,7	[135]
Adsorvente nano zeólito	2-nitrofenol	143,8	[135]
Adsorvente nano zeólito	4-nitrofenol	156,7	[135]
Carvão ativado de Jacinto-de-água	2-nitrofenol	47,62	[136]
Zeólito Fe-nano	3-nitrofenol	168,7	[86]
Zeólito Fe-nano	2-nitrofenol	193,9	[86]
Zeólito Fe-nano	4-nitrofenol	223,1	[86]
Óxido de sílica-grafeno magnético poroso	4-nitrofenol	1549	[87]
geocompósito híbrido	2-nitrofenol	18,00	[88]
CAT-1.0	2-nitrofenol	1191	Este Trabalho
CAT-1.5	2-nitrofenol	1355	Este Trabalho
CAT-2.0	2-nitrofenol	1382	Este Trabalho

4.1.10 Efeitos dos parâmetros termodinâmicos em relação as temperaturas

Um estudo termodinâmico para adsorção de o 2-nitrofenol utilizando os CAs foi realizado em uma faixa de temperatura de 25-50°C (298-323 K) nas mesmas condições descritas anteriormente. Foram avaliadas a variação da energia livre de Gibb's padrão (ΔG° , kJmol⁻¹), variação de entalpia padrão (ΔH° , kJmol⁻¹) e variação de entropia padrão (ΔS° , Jmol⁻¹K⁻¹) com o auxílio das Equações 9, 10 e 11 apresentadas anteriormente. Os

parâmetros termodinâmicos calculados para a adsorção de 2-nitrofenol com os CAs estão resumidos na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros Termodinâmicos para adsorção de 2-nitrofenol com os CAs,

Temperatura (K)	298	303	308	313	318	323
Modelo de Langmuir						
CAT-1.0						
K_L (L mol ⁻¹)	832,5	1089	1187	1871	5220	3,135,10 ⁴
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-16,66	-17,62	-18,13	-19,61	-22,63	-27,80
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	105,40	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	405,2	-	-	-	-	-
R^2_{adj}	0,7528	-	-	-	-	-
CAT-1.5						
K_L (L mol ⁻¹)	911,8	1812	1192	1631	4479	4513
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-16,89	-18,90	-18,14	-19,25	-22,23	-22,60
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	50,18	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	224,9	-	-	-	-	-
R^2_{adj}	0,7062	-	-	-	-	-
CAT-2.0						
K_L (L mol ⁻¹)	1297	2215	1375	2300	3595	4319
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-17,76	-19,40	-18,50	-20,14	-21,65	-22,48
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	36,30	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	181,3	-	-	-	-	-
R^2_{adj}	0,6953	-	-	-	-	-
Modelo de Liu						
CAT-1.0						
K_g (L mol ⁻¹)	1243	1441	1672	1941	2252	2619
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-17,65	-18,32	-19,01	-19,70	-20,41	-21,14
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	23,85	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	139,2	-	-	-	-	-
R^2_{adj}	0,9992	-	-	-	-	-
CAT-1.5						
K_g (L mol ⁻¹)	1286	1486	1718	2014	2349	2742
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-17,74	-18,40	-19,07	-19,80	-20,52	-21,26
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	24,31	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	141,0	-	-	-	-	-
R^2_{adj}	0,9981	-	-	-	-	-
CAT-2.0						
K_g (L mol ⁻¹)	1350	1534	1774	2066	2392	2811
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	-17,86	-18,48	-19,16	-19,86	-20,57	-21,33
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	23,53	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	138,7	-	-	-	-	-
R^2_{adj}	0,9961	-	-	-	-	-

A fim de reforçar que o modelo de isoterma de Liu foi muito melhor do que o modelo de isoterma Langmuir, a Equação 13 foi aplicada ao modelo de isoterma de Langmuir (K_L), bem como para o modelo de isoterma Liu (K_g). Como pode ser observado, os valores de R^2_{adj} do Modelo de Langmuir variou de 0,6953 a 0,7528; por outro lado, o R^2_{adj} para o modelo de isoterma de Liu variou de 0,9961 a 0,9992. Sendo assim, apenas os parâmetros termodinâmicos obtidos pelo modelo de isoterma de Liu apresentou um significado físico.

A variação de entalpia padrão (ΔH°) para todos os CAs apresentaram sinal positivo, o que indicando que o processo de adsorção foi endotérmico¹³⁷. Também pode-se observar que os valores de ΔH° obtidos foram menores que 25 kJ/mol; o que indica que a adsorção do 2-nitrofenol com os CAs é uma adsorção física¹⁵⁵. Já um ΔS° positivo (Tabela 6), indica que houve um aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção^{138,139}.

A energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) também é um parâmetro importante para explicar o processo termodinâmico de adsorção em relação à espontaneidade do processo de adsorção; um valor negativo de ΔG° indica uma adsorção mais energeticamente favorável, ou seja, o processo é espontâneo^{78,122}.

4.1.11 Simulação de Efluente Fenólico

Neste trabalho foi realizado um teste de simulação de efluente com os três CAs. Dois efluentes com diferentes composições e concentrações foram preparados, neles continham diversos compostos fenólicos, ácido húmico e alguns sais (Tabela1). A intenção foi investigar a eficácia e a eficiência dos CAs no tratamento de efluentes sintéticos simulados (ver figura 12).

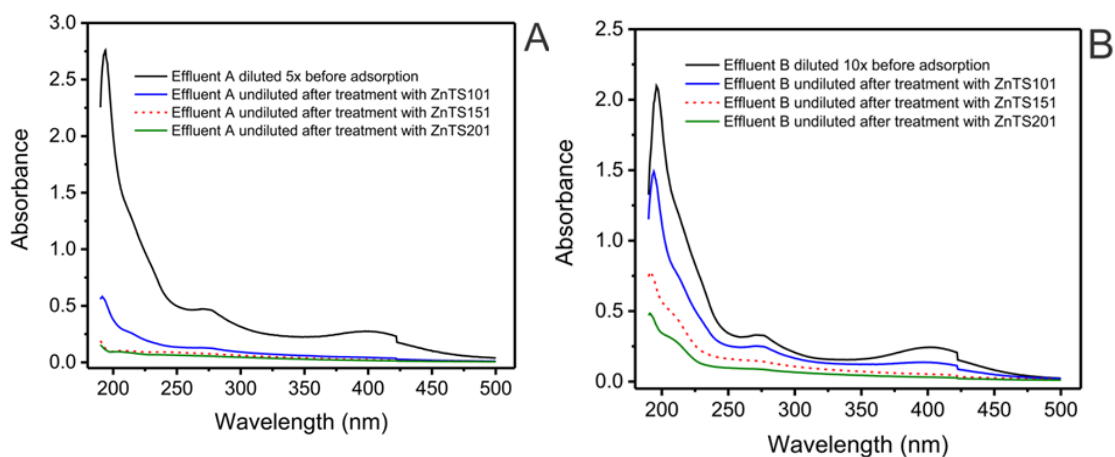


Figura 12 – Espectro UV/Vis da simulação dos efluentes A e B antes e depois do tratamento com os três CAs.

Para medir a quantidade de remoção (em porcentagem) dos compostos presentes nos efluentes, foram avaliados os espectros dos Efluentes fenólicos sintéticos, antes e após o tratamento com os CAs, entre 190 e 500 nm na região UV-VIS (Figura 10). As áreas sob

as bandas de absorção entre 190 a 500 nm, foram usados para medir a quantidade de compostos fenólicos removidos do efluente sintético.

Todos os CAs apresentaram uma boa aplicabilidade no tratamento de efluentes simulados. Os percentuais de remoção do efluente A foram 95,55%, 97,76% e 98,28% para CAT-1.0, CAT-1.5 e CAT-2.0, respectivamente. Já para o efluente B, que continha maiores concentrações de fenóis, a remoção foi de 93,25%, 96,30% e 97,74% para CAT-1.0, CAT-1.5 e CAT-2.0, respectivamente. Estes resultados coincidem totalmente com as propriedades texturais do CAs, bem como com os valores de equilíbrio de $Q_{m\acute{a}x}$ na adsorção de 2-nitrofenol obtidos nos estudos.

Desta forma, adsorventes com maior volume total de poros, maior área de superfície e maior capacidade de adsorção máxima, irão apresentar um melhor desempenho no tratamento de efluentes contaminados com vários fenóis e outros constituintes orgânicos e inorgânicos. Sendo assim, pode-se concluir que os CAs preparados usando as sementes de tucumã como fonte precursora de carbono podem ser empregados com sucesso no tratamento de efluentes.

4.2 PATENTE

4.2.1 Magnetização

Para verificar o efeito do $ZnCl_2$ nas propriedades físico-químicas dos materiais foi preparado um biocarvão sem a adição de cloreto de zinco (II) apenas com o material magnético (MM), sendo denominado de CMT-0. As curvas de magnetização foram obtidas à temperatura ambiente¹⁴⁰.

Os resultados das curvas de magnetização presentes na Figura 11 indicaram que os carvões ativados CMT-1.5, CMT-2.0 e CMT-2.5 apresentaram índices de coercitividade baixa ($H_c = 34,82; 24,40$ e $19,22$ Oe) e de remanescência ($M_r = 0,020, 0,016$ e $0,020$ emu g^{-1}). Sendo assim, sugere-se que os carvões ativados são materiais paramagnéticos¹¹⁹ devido aos valores baixos de coercitividade e remanescência, tendendo a ser zero quando os materiais são magnetizados e desmagnetizados à temperatura ambiente. Esta propriedade é essencial para o reaproveitamento e regeneração dos materiais sem que haja a perda de magnetização ou de eficiência. Em outras palavras, quando o campo magnético externo (H) é removido, os MTs não se grudam e se desmagnetizam completamente, permitindo serem reutilizados como materiais regenerados magnéticos¹¹⁹.

Além disso, pode ser observado na mesma Figura 11, altos valores de magnetização para todos os carvões ativados magnéticos preparados¹⁴¹. A saturação de magnetização alcançou valores $M_s = 7,14, 8,29, 13,29$ emu g^{-1} para CMT-1.5, CMT-2.0 e CMT-2.5 respectivamente.

Todavia, o carvão CMT-0 apresentou maior valor de saturação de magnetização, 14,91 emu g^{-1} devido à ausência de cloreto de zinco na impregnação da biomassa.

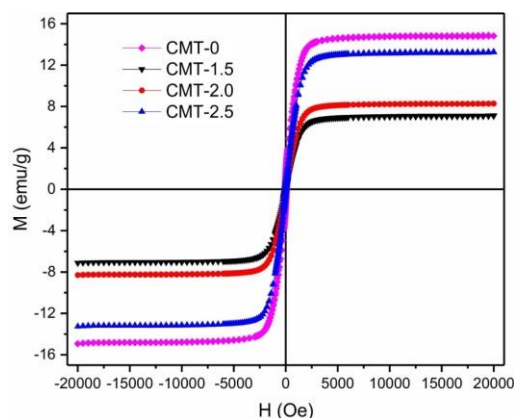


Figura 13 – Curvas de Magnetização para CMT-0, CMT-1.5, CMT-2.0 e CMT-2.5.

O custo de preparação desses biocarvões ativados magnéticos preparados de maneira convencional usualmente é elevado, fato que pode limitar sua aplicação numa escala de maior porte. Todavia, no presente trabalho o processo foi simplificado para apenas uma única etapa de pirólise, utilizando uma mistura de sais inorgânicos como agentes ativadores responsáveis por deixar o produto final magnetizado. Sendo assim, o material constituído de carvão ativado magnético adsorvente preparado nesse trabalho, se caracteriza por apresentar alta área superficial e alto volume de poros bem como rápida separação quando submetido a um campo magnético^{142,143}.

4.2.2 Propriedades Texturais

Os parâmetros de textura dos carvões ativados magnéticos e com altas áreas superficiais são apresentadas na Tabela 9,

Tabela 9 – Propriedade texturais dos carvões ativos magnéticos.

Amostras	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{tot} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mes} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
CMT-1.5	1132	491,75	667,09	0,669	0,211	0,458	4,26
CMT-2.0	1253	392,83	888,09	0,786	0,169	0,617	3,55
CMT-2.5	775	254,45	539,69	0,524	0,110	0,414	3,67
CMT-0	214	-	-	0,048	0,020	0,028	5,97

Os materiais produzidos apresentaram alta área superficial específica e mesoporosidade. Os valores da área superficial específica foram 1132; 1253; 775 e 214 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, para CMT-1.5, CMT-2.0, CMT-2.5 e CMT-0, respectivamente.

As Figuras 12A e 12B apresentam as curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio e a distribuição de tamanho de poros (D_p) das amostras do carvão ativado magnético, CMT-1.5, CMT-2.0, CMT-2.5 e CMT-0, previamente lixiviado com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, do biocarvão ativado preparado somente com a mistura de níquel e da biomassa vegetal caroço de tucumã.

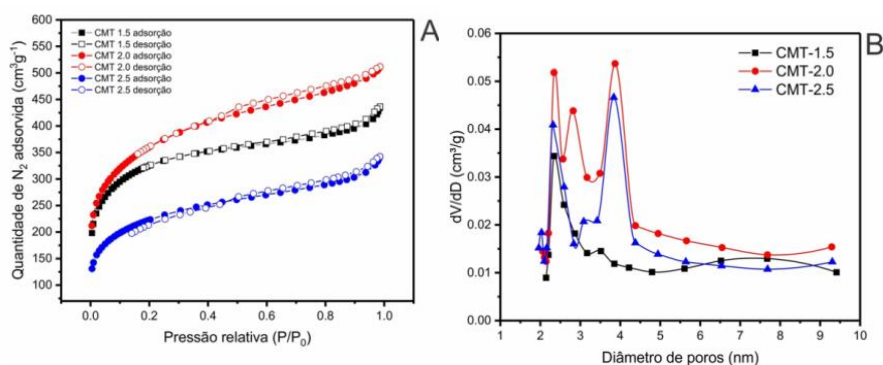


Figura 14 – A) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , B) Distribuição do tamanho de poros pelo método DFT.

As isotermas de adsorção de nitrogênio demonstram existir uma combinação das isotermas de adsorção do tipo I e do tipo II indicando que as amostras dos biocarvões ativados magnéticos apresentam estruturas porosas formadas por microporos e mesoporos. Os diâmetros médios dos poros apresentados na Tabela 10 bem como nas Figuras 12A e 12B revelaram que os materiais preparados são predominantemente mesoporos, segundo a classificação da IUPAC.

4.2.3 Análises de SEM

As Figuras 15A, 15B e 15C apresentam as imagens das microestruturas dos carvões ativados magnéticos de alta área superficial obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (do Inglês *Scanning Electron Microscopy*, SEM).

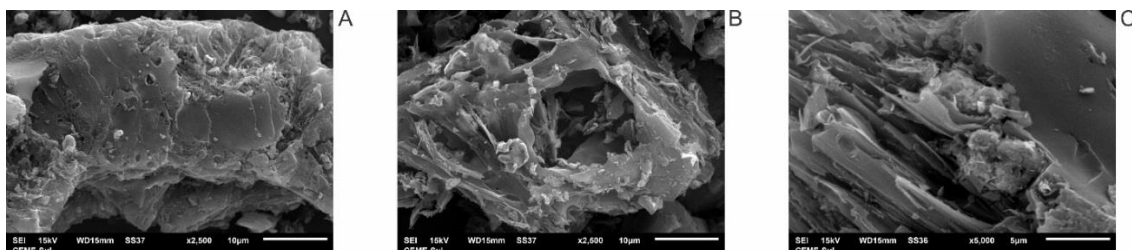


Figura 15 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), A) CMT-1.5; B) CMT-2.0; C) CMT-2.5.

As micrografias mostram que os materiais desenvolvidos apresentam uma superfície rugosa e irregular, heterogênea, altamente porosa, compatíveis com a presença de poros que foram identificados através da análise de adsorção e dessorção de nitrogênio.

4,2,4 Análises de TGA

As Figuras 13a, 13b e 13c apresentam as curvas termogravimétricas (TGA) dos carvões ativos magnéticos e de alta área superficial, CMT-1.5, CMT-2.0 e CMT-2.5. As análises foram realizadas sob atmosfera de N₂ (temperatura ambiente até 800°C) e de ar sintético (de 800°C até 1000°C) para a determinação do teor de cinzas.

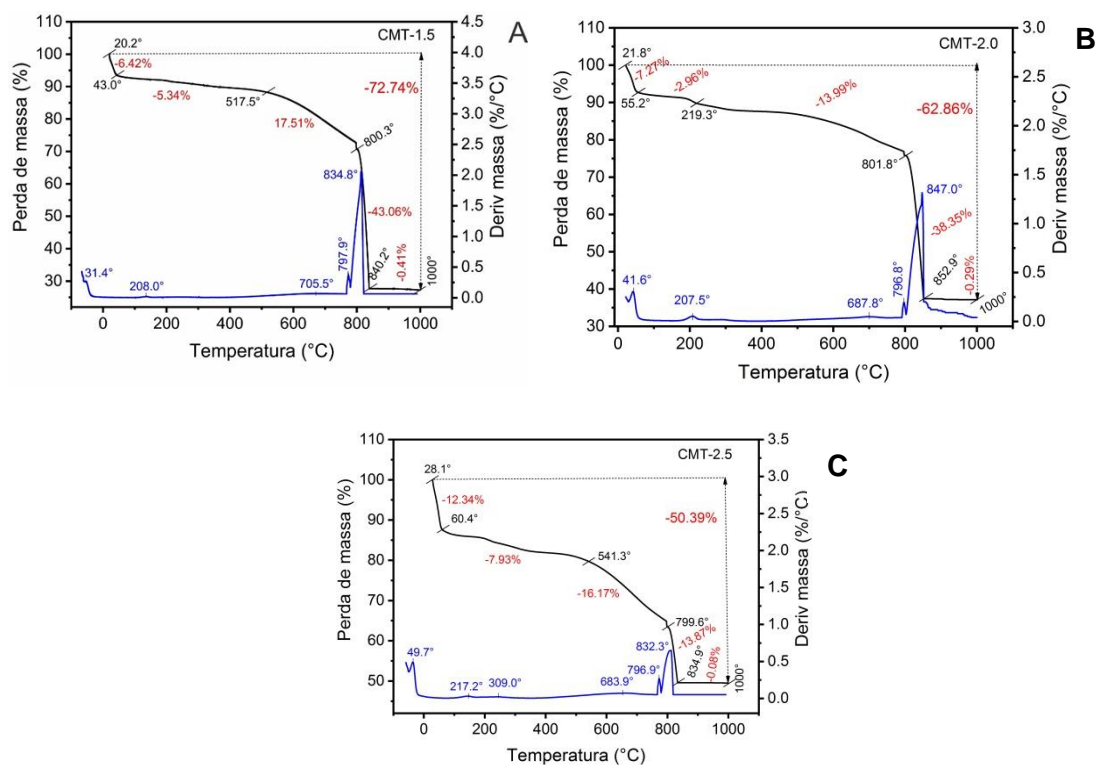


Figura 16 – Curvas termogravimétricas (TGA) e derivada da perda de massa em função da temperatura, A) CMT-1.5; B) CMT-2.0; C) CMT-2.5.

Pode-se observar que os carvões ativados magnéticos de alta área superficial apresentam grande estabilidade térmica a temperaturas elevadas sugerindo que esses materiais poderão ser utilizados em processos industriais que requerem altas temperaturas sem que ocorra modificação em suas propriedades.

Foi observado uma perda de massa de apenas 29,3%; 24,22% e 36,5% para os materiais CMT-1.5, CMT-2.0 e CMT-2.5, respectivamente, quando a temperatura foi variada entre 25°C e 800°C, sob atmosfera de N₂, sugerindo uma boa estabilidade térmica.

4,2,5 Análise Elementar

Os resultados obtidos a partir da análise elementar, bem como a composição química dos materiais magnéticos são apresentados na Tabela 10. Pode-se que com exceção da amostra CMT-2.5, todas as demais amostras apresentaram uma quantidade elevada em carbono e pequena quantidade em oxigênio e hidrogênio. Inicialmente, o carvão de tucumã apresentou 48,77% em carbono, 6,66% em hidrogênio e 43,76% em oxigênio. No entanto, após a carbonização em forno térmico e a lixiviação parcial com HCl, o teor de

carbono aumentou para as amostras CMT-1.5 e CMT-2.0, enquanto o teor em hidrogênio e oxigênio diminuíram em todos os carvões magnéticos.

Tabela 10 – Composição elementar e química dos carvões magnéticos com alta área superficial.

	C (%)	H (%)	N (%)	O* (%)	Cinzas (%)	HI	Grupos Ácidos (mmol.g ⁻¹)	Grupos básicos (mmol.g ⁻¹)
CMT-1.5	50,24	2,23	1,07	19,20	27,26	0,8501	0,6048	0,3141
CMT-2.0	58,85	2,12	1,31	0,58	37,14	0,8098	0,5697	0,4326
CMT-2.5	35,32	2,04	0,975	12,06	49,61	0,7037	0,7261	0,0934
Tucumã	48,77	6,66	0,687	43,76	-	-	-	-

Além disso, os materiais apresentaram propriedades hidrofílicas, com quantidades significativas de grupos ácidos e grupos básicos na superfície. Essas características são muito importantes para uso dos referidos materiais como adsorvente em tratamento de efluentes aquosos, Pode se observar também um aumento da quantidade de cinzas à medida que se aumenta a razão dos sais metálicos com biomassa lignocelulósica.

4.2.6 Análises de DRX

A Figura 14 apresenta as propriedades cristalinas dos materiais CMT-1.5, CMT-2.0 e CMT-2.5 com diferentes quantidades de material magnético.

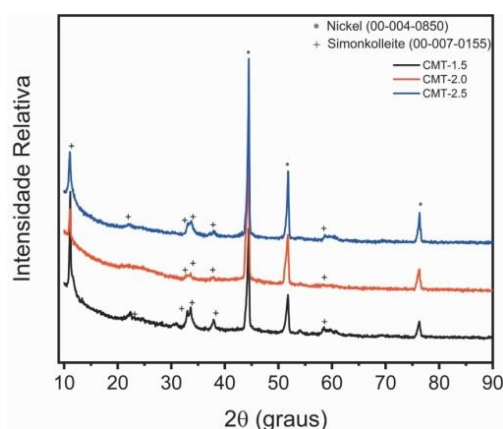


Figura 17 – Difratogramas de raios-X para as amostras de CMT-1.5, CMT-2.0 e CMT-2.5.

Pode-se observar na figura a presença de picos relacionados ao zinco e ao material magnético, independentemente de sua quantidade adicionada. A Simonkollite tem por

fórmula química $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, e, frequentemente, é referido como cloreto de zinco tetrabásico, cloreto de zinco básico, hidroxidocloreto de zinco ou oxidocloreto de zinco.

Dessa forma, o zinco tem por função aumentar a área superficial e o níquel tem por função apresentar propriedades magnéticas. Dessa forma o processo de lixiviação em meio ácido foi mais seletivo ao zinco, eliminando-o em maior proporção, e, deixando níquel remanescente nas amostras. Essa característica é muito importante para desenvolvimento de novos carvões ativados magnéticos que sejam capazes de serem utilizados em meio fortemente ácido, sem que ocorra perda de suas propriedades magnéticas, como acontece geralmente com os demais processos de produção de carvões ativados reportados na literatura.

4.2.7 – Teste de Adsorção

A fim de demonstrar uma aplicação real dos carvões ativados magnéticos com alta área superficial aqui produzidos, foi realizado um teste de remoção de vários fármacos e fenóis, moléculas essas, usualmente classificadas como contaminantes orgânicos emergentes. Os testes de adsorção foram realizados a temperatura de 25°C.

A Tabela 11 apresentam os testes de adsorção de fármacos, aminas aromáticas e fenóis com os carvões ativados magnéticos preparados,

Tabela 11 – Teste de adsorção de fármacos, amins aromáticas e fenóis com os carvões magnéticos.

Quantidade adsorvida (mg g⁻¹)					
	Cânfora	Nicotinamida	Amoxicilina	Propanolol	Maleato de Enalapril
CMT-1,5	133,3	81,2	112,9	117,5	105,2
CMT-2,0	133,3	83,6	92,3	123,0	100,2
CMT-2,5	133,3	94,0	116,2	130,6	105,5
CMT-0	31,9	32,3	30,5	44,5	41,7
	2- Nitrofenol	2-aminofenol	3-aminofenol	4-bromofenol	4-nitrofenol
CMT-1,5	129,8	133,3	111,3	130,2	127,2
CMT-2,0	131,8	133,3	118,0	133,1	130,1
CMT-2,5	132,1	133,3	125,3	131,6	130,9
CMT-0	85,0	47,7	31,0	69,7	66,0
	Diclofenaco	Paracetamol	3-cloroanilina	4-cloroanilina	
CMT-1,5	105,9	116,1	127,5	126,4	
CMT-2,0	113,3	119,0	128,9	128,0	
CMT-2,5	115,7	122,4	130,3	129,0	
CMT-0	41,0	31,2	65,4	51,2	
Quantidade adsorvida (mg g⁻¹)					
	Cânfora	Nicotinamida	Amoxicilina	Propanolol	Maleato de Enalapril
CMT-1,5	133,3	81,2	112,9	117,5	105,2
CMT-2,0	133,3	83,6	92,3	123,0	100,2
CMT-2,5	133,3	94,0	116,2	130,6	105,5
CMT-0	31,9	32,3	30,5	44,5	41,7
	2- Nitrofenol	2-aminofenol	3-aminofenol	4-bromofenol	4-nitrofenol
CMT-1,5	129,8	133,3	111,3	130,2	127,2
CMT-2,0	131,8	133,3	118,0	133,1	130,1
CMT-2,5	132,1	133,3	125,3	131,6	130,9
CMT-0	85,0	47,7	31,0	69,7	66,0
	Diclofenaco	Paracetamol	3-cloroanilina	4-cloroanilina	
CMT-1,5	105,9	116,1	127,5	126,4	
CMT-2,0	113,3	119,0	128,9	128,0	
CMT-2,5	115,7	122,4	130,3	129,0	
CMT-0	41,0	31,2	65,4	51,2	

Pode-se notar uma alta capacidade de remoção dos compostos orgânicos, tanto dos fármacos quanto dos fenóis, com a aplicação dos carvões magnéticos preparados com a mistura cloreto de zinco (II) e níquel, independentemente das proporções utilizadas. Todavia, o material preparado apenas com o níquel (CMT-0) apresenta uma quantidade de remoção de duas a quatro vezes menor quando comparado com os carvões ativados magnéticos com cloreto de zinco (CMT-1.5; CMT-2.0 e CMT-2.5). Esses resultados são uma clara evidência que os materiais desenvolvidos nessa patente apresentam um grande potencial para serem utilizados no futuro em processos de tratamentos de efluentes aquosos.

5 CONCLUSÃO

As duas seções a seguir apresentam as conclusões desta tese de acordo com cada trabalho realizado ao longo dos quatro anos de doutorado.

5,1 ARTIGO TUCUMÃ

No trabalho desenvolvido sobre a semente de tucumã que acarretou a publicação do artigo científico intitulado “*Microwave-activated carbons from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions*”, se produziu três carvões ativados a partir da semente de tucumã através de um processo pirólise e o uso de diferentes proporções de $ZnCl_2$ como um agente de ativação. Os carvões ativados produzidos apresentaram alta área superficial específica, até $1318 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a proporção de 1,0:2,0 (sementes de tucumã: $ZnCl_2$). A caracterização de superfície revelou que os CAs apresentaram superfícies hidrofílicas e grupos predominantemente ácidos em suas superfícies.

Os CAs produzidos foram utilizados para remoção de 2-nitrofenol a partir de soluções aquosas e apresentaram valores elevados de quantidades de adsorção máxima (Q_{\max}). Os valores de Q_{\max} para remoção de 2-nitrofenol a 50°C foram de 1191, 1355 e 1382 mg g^{-1} de CAT-1.0, CAT-1.5 e CAT-2.0, respectivamente. O tempo de contato de equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 25,0 min. O modelo cinético de Ordem Geral e o Modelo de Isoterma de Liu foram os modelos que melhor descreveram a cinética de 2-nitrofenol sobre os carvões ativados.

Efeito da temperatura foi estudado e mostrou que o valor de Q_{\max} aumenta com o aumento da temperatura. A estimativa de parâmetros termodinâmicos estabeleceu a adequação do processo de adsorção 2-nitrofenol e os valores de ΔG° confirmaram a viabilidade e a espontaneidade do processo de adsorção. Portanto, os carvões ativados de semente de tucumã mostraram excelentes resultados no tratamento de efluentes sintéticos contendo vários fenóis e outras substâncias.

5,2 PATENTE CARVÃO MAGNÉTICO

No segundo trabalho, foi desenvolvida uma patente com a produção de três carvões ativados com propriedades magnéticas a partir do caroço do tucumã, com cloreto de zinco e com diferentes proporções do material magnético, o cloreto de níquel (II), As

propriedades dos CMT foram caracterizadas por adsorção/dessorção de N₂ e VSM, o que pôde-se concluir que os carvões apresentam elevadas áreas superficiais e alta magnetização. Eles também foram caracterizados quando a hidrofobicidade/hidrofilicidade, titulação de Bohem, TGA, e SEM. A partir destes, pode-se determinar que os CMT apresentaram características hidrofílicas, suas superfícies apresentam em sua maioria grupos ácidos, apresentam grande estabilidade térmica, e apresentam uma superfície rugosa e irregular, heterogênea, altamente porosa, compatíveis com a presença de poros que foram identificados através da análise de adsorção/dessorção de nitrogênio.

Sendo assim, pode-se concluir que os carvões magnético de tucumã podem ser utilizados para a remoção de contaminantes orgânicos emergentes como fármacos, fenóis, corantes, hormônios, pesticidas, entre outros, além de espécies inorgânicas como cátions metálicos de efluentes aquosos, bem como para a descoloração de águas, processos de purificação e separação de gases oriundos de plantas industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Calisto, V.; Ferreira, C. I.; Oliveira, J. B. P.; Otero, M.; Esteves, V. I. Adsorptive Removal of Pharmaceuticals from Water by Commercial and Waste-Based Carbons. *Journal of Environmental Management*. **2015**, *152*, 83.
2. Fernández, M.; Fernández, M.; Laca, A.; Laca, A.; Díaz, M. Seasonal Occurrence and Removal of Pharmaceutical Products in Municipal Wastewaters. *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, *2(1)*, 495.
3. Pereira, R.; Pereira, M. F. R.; Alves, M. M.; Pereira, L. Carbon Based Materials as Novel Redox Mediators for Dye Wastewater Biodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2014**, *144*, 713.
4. Van Aken, P.; den Broeck, R.V.; Degrève J.; Dewil, R. The effect of ozonation on the toxicity and biodegradability of 2,4-dichlorophenol-containing wastewater. *Chemical Engineering Journal*. **2015**, *280*, 728.
5. Kottuparambil, S.; Kim, Y.J.; Choi, H.; Kim, M-S.; Park, A.; Park, J.; Shin W.; Han, T. A rapid phenol toxicity test based on photosynthesis and movement of the freshwater flagellate, *Euglena agilis* Carter. *Aquatic Toxicology*. **2014**, *155*, 9.

6. Fu, C.C.; Juang, R.S.; Huq, M.M.; Hsieh, C-T. Enhanced adsorption and photodegradation of phenol in aqueous suspensions of titania/graphene oxide composite catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2016**, *67*, 338.
7. Naidu, G.A.K.; Gupta, S.; Chakraborty, M. Application of pseudo-emulsion-based hollow fiber strip dispersion for the extraction of p-nitrophenol from aqueous solutions. *Environmental Technology*. **2016**, *37*, 2924.
8. Kyzas, G. Z.; Deliyanni, E. Modified Activated Carbons from Potato Peels as Green Environmental-Friendly Adsorbents for the Treatment of Pharmaceutical Effluents. *Chemical Engineering Research and Design*. **2015**, *97*, 135.
9. Alidina, M.; Li, D.; Ouf, M.; Drewes, J. E. Role of Primary Substrate Composition and Concentration on Attenuation of Trace Organic Chemicals in Managed Aquifer Recharge Systems. *Journal of Environmental Management*. **2014**, *144*, 58.
10. Dutta, K.; Lee, M.Y.; Lai, W. W.-P.; Lee, C. H.; Lin, A. Y.-C.; Lin, C.-F.; Lin, J.-G. Removal of Pharmaceuticals and Organic Matter from Municipal Wastewater Using Two-Stage Anaerobic Fluidized Membrane Bioreactor. *Bioresour Technol*. **2014**, *165*, 4.
11. dos Reis, G.S.; Adebayo, M.A.; Sampaio, C.H.; Lima, E. C.; Thue, P. S.; de Brum, I. A. S.; Dias, S. L. P.; Pavan, F. A. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions using sludge-based activated carbons prepared by conventional heating and microwave-assisted pyrolysis. *Water Air Soil Pollution*. **2017**, *228(33)*, 1.
12. Oplatowska, M.; Donnelly, R. F.; Majithiya, R. J.; Glenn Kennedy, D.; Elliott, C. T. The Potential for Human Exposure, Direct and Indirect, to the Suspected Carcinogenic Triphenylmethane Dye Brilliant Green from Green Paper Towels. *Food and Chemical Toxicology*. **2011**, *49(8)*, 1870.
13. Esteves, B.M.; Rodrigues, C.S.D.; Boaventura, R.A.R.; Maldonado-Hódar, F.J.; Madeira, L.M. Coupling of acrylic dyeing wastewater treatment by heterogeneous fenton oxidation in a continuous stirred tank reactor with biological degradation in a sequential batch reactor. *Journal of Environmental Management*. **2016**, *166*, 193.
14. Jung, K.W.; Ahn, K.H. Dual purpose recovered coagulant from drinking water treatment residuals for adjustment of initial pH and coagulation aid in electrocoagulation process. *Environmental Technology*. **2016**, *37*, 1605.

15. Thamaraiselvan, C.; Noel, M. Membrane processes for dye wastewater treatment: recent progress in fouling control. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **2015**, *45*, 1007.
16. Ribeiro, K.; de Andrade, T.M.; Fujiwara ST. Preparation and application of cellulose acetate/Fe films in the degradation of reactive black 5 dye through photofenton reaction. *Environmental Technology*. **2016**, *37*, 1664.
17. Zhu, H-Y.; Jiang, R.; Fu, Y-Q.; Li, R-R.; Yao, J.; Jiang, S-T. Novel multifunctional NiFe₂O₄/ZnO hybrids for dye removal by adsorption, photocatalysis and magnetic separation. *Applied Surface Science*. **2016**, *369*, 1.
18. Torrades, F.; Hortal, J.A.G.; García-Montaña, J. Mineralization of hetero bi-functional reactive dye in aqueous solution by Fenton and photo-fenton reactions. *Environmental Technologic*. **2015**, *36*, 2035.
19. Abdessamad, N.E.H.; Akrou, H.; Bousselmi, L. Anodic oxidation of textile wastewaters on boron-doped Diamond electrodes. *Environmental Technology*. **2015**, *36*, 3201.
20. Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*. **2006**, *97*, 1061.
21. Dotto, G.L.; Lima, E.C.; Pinto, L.A.A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. *Bioresource Technology*. **2012**, *103*, 123.
22. da Silva, L.G.; Ruggiero, R.; Gontijo, P.M.; Pinto, R. B.; Royer, B.; Lima, E. C.; Fernandes. T. H. M.; Calvete, T. Adsorption of brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. *Chemical Engineering Journal*. **2011**, *168*, 620.
23. Chaudhuri, H.; Dash, S.; Ghorai, S.; Pal, S.; Sarkar, A. SBA-16: application for the removal of neutral, cationic, and anionic dyes from aqueous medium. *Journal Environmental Chemical Engineering*. **2016**, *4*, 157.
24. Calvete, T.; Lima, E.C.; Cardoso, N.F.; Dias, S.L.P.; Ribeiro, E.S. Removal of brilliant green dye from aqueous solutions using homemade activated carbons. *Clean: Air, Soil, Water*. **2010**, *38*, 521.
25. Secondes, M. F. N.; Naddeo, V.; Belgiorno, V.; Ballesteros, F. Removal of Emerging Contaminants by Simultaneous Application of Membrane Ultrafiltration,

- Activated Carbon Adsorption, and Ultrasound Irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. **2014**, 264, 342.
26. Calvete, T.; Lima, E.C.; Cardoso, N.F.; Vaghetti, J.C.P.; Dias, S.L.P.; Pavan, F.A. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive Orange 16 from aqueous solution: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management*. **2010**, 91, 1695.
 27. Faisal, A.; Daud, W. M. A. W.; Ahmad, M. A.; Radzi, R. Using Cocoa (Theobroma Cacao) Shell-Based Activated Carbon to Remove 4-Nitrophenol from Aqueous Solution: Kinetics and Equilibrium Studies. *Chemical Engineering Journal*. **2011**, 178, 461.
 28. Cardoso, N. F.; Pinto, R. B.; Lima, E. C.; Calvete, T.; Amavisca, C. V.; Royer, B.; Cunha, M. L.; Fernandes, T. H. M.; Pinto, I. S. Removal of Remazol Black B Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption. *Desalination* **2011**, 269, 92.
 29. Ribas, M. C.; Adebayo, M. A.; Prola, L. D. T.; Lima, E. C.; Cataluña, R.; Feris, L. A.; Puchana-Rosero, M. J.; Machado, F. M.; Pavan, F. A.; Calvete, T. Comparison of a Homemade Cocoa Shell Activated Carbon with Commercial Activated Carbon for the Removal of Reactive Violet 5 Dye from Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, 248, 315.
 30. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon*; Elsevier Science & Technology Books: Oxford, **2006**, p.554.
 31. Zheng, Z. Q.; Xia, H. Y.; Srinivasakannan, C.; Peng, J. H.; Zhang, L. B. Utilization of Crofton Weed for Preparation of Activated Carbon by Microwave Induced CO₂ Activation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2014**, 82, 1.
 32. Pereira, R. G.; Veloso, C. M.; da Silva, N. M.; de Sousa, L. F.; Bonomo, R. C. F.; de Souza, A. O.; da Guarda Souza, M. O.; da Costa Ilhéu Fontan, R. Preparation of Activated Carbons from Cocoa Shells and Siriguela Seeds Using H₃PO₄ and ZnCl₂ as Activating Agents for BSA and α -Lactalbumin Adsorption. *Fuel Processing Technology*. **2014**, 126, 476.
 33. Torrellas, S. Á.; García Lovera, R.; Escalona, N.; Sepúlveda, C.; Sotelo, J. L.; García, J. Chemical-Activated Carbons from Peach Stones for the Adsorption of Emerging Contaminants in Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Journal*. **2015**, 279, 788.

34. Njoku, V. O.; Islam, M. A.; Asif, M.; Hameed, B. H. Utilization of Sky Fruit Husk Agricultural Waste to Produce High Quality Activated Carbon for the Herbicide Bentazon Adsorption. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, *251*, 183.
35. Hesas, R. H.; Arami-Niya, A.; Wan Daud, W. M. A.; Sahu, J. N. Preparation of Granular Activated Carbon from Oil Palm Shell by Microwave-Induced Chemical Activation: Optimisation Using Surface Response Methodology. *Chemical Engineering Research and Design*. **2013**, *91(12)*, 2447.
36. Deng, H.; Yang, L.; Tao, G.; Dai, J. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Cotton Stalk by Microwave Assisted Chemical Activation-Application in Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, *166(2)*, 1514.
37. Saucier, C.; Adebayo, M.A.; Lima, E.C.; Prola, L.D.T.; Thue, P.S.; Umpierres, C.S.; Puchana-Rosero, M.J.; Machado, F.M. Comparison of a Homemade Bacuri Shell Activated Carbon with Carbon Nanotubes for Food Dye Removal. *Clean: Air, Soil, Water*. **2015**, *43*, 1389.
38. Leite, A. M.; Saucier, C.; Lima, E. C.; dos Reis, G. S.; Umpierres, C. S.; Mello, B. L.; Shimard, M.; Dias, S. L. P.; Sampaio, C. H. Activated carbons from avocado seed: optimisation and application for removal of several emerging organic compounds, *Environmental Science and Pollution Research*, **2018**, *25*, 7647.
39. CARDOSO, N. F. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada com adsorvente**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande dos Sul, Porto Alegre, p. 54. 2010.
40. Villa-Vélez, H. A.; de Souza, S. J. F.; Ramos, A. P.; Polachini T.; Telis-Romer, J. Thermodynamic properties of water adsorption from orange peels. *Journal of bioenergy and food science*. **2015**, *2(2)*, 72.
41. DA SILVA, J. A. A. A. **Remoção de amoxicilina de matrizes aquosas por adsorção em leito fixo com casca de amêndoa carbonizada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Porto. Porto, p. 83. 2009.
42. Bergmann, J.C.; Tupinamba, D.D.; Costa, O.Y.A.; Almeida, J. R. M.; Barreto, C. C.; Quirino, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2013**, *21*, 411.

43. Schroth, G.; da Mota, M.S.S.; Lopes, R.; de Freitas, A. F. Extractive use, management and in situ domestication of a weedy palm, *Astrocaryum tucuma*, in the central Amazon. *Forest Ecology and Management*. **2004**, *202*, 161.
44. Paisio, C.E.; Talano, M.A.; González, P.S.; Noguera, C. M.; Sanz, M. K.; Agostini, E. Biotechnological tools to improve bioremediation of phenol by *Acinetobacter* sp. RTE1.4. *Environmental Technology*. **2016**, *37*, 2379.
45. Redshaw, C. H.; Cooke, M. P.; Talbot, H. M.; McGrath, S.; Rowland, S. J. Low Biodegradability of Fluoxetine HCl, Diazepam and Their Human Metabolites in Sewage Sludge-Amended Soil. *J. Soils Sediments* **2008**, *8*, 217.
46. Aga, D. S. *Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems*. CRC Press, **2008**, p.408.
47. Rodriguez-Narvaez, O. M.; Peralta-Hernandez, J. M.; Goonetilleke, A.; Bandala, E. R. Treatment Technologies for Emerging Contaminants in Water: A Review. *Chemical Engineering Journal*. **2017**, *323*, 361.
48. Zenker, A.; Cicero, M. R.; Prestinaci, F.; Bottoni, P.; Carere, M. Bioaccumulation and Biomagnification Potential of Pharmaceuticals with a Focus to the Aquatic Environment. *J. Environ. Manage.* **2014**, *133*, 378.
49. Petrie, B.; Barden, R.; Kasprzyk-Hordern, B. A Review on Emerging Contaminants in Wastewaters and the Environment: Current Knowledge, Understudied Areas and Recommendations for Future Monitoring. *Water Res.* **2014**, *72*, 3.
50. Goldstein, W. E. *Pharmaceutical Accumulation in the Environment: Prevention, Control, Health Effects, and Economic Impact*; CRC Press-Taylor & Francis Group: Boca Raton, **2014**, p.262.
51. Whitacre, D. M. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*; Springer-Verlag: New York, **2010**, p. 46.
52. Erturk, M.D.; Saçan, M.T. Assessment and modelling of the novel toxicity data set of phenols to *Chlorella vulgaris*. *Ecotox Environ Safe.* **2013**, *90*, 61.
53. Fomina, M.; Michael, G.; Gadd Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresour Technol.* **2014**, *160*, 3.
54. Safa, Y.; Bhatti, H. N.; Factors Affecting Biosorption of Direct Dyes from Aqueous Solution. *Asian Journal of Chemistry.* **2010**, *22*, 6625.
55. Hashemian, S.; Salari, K.; Yazdi, Z. A. Preparation of Activated Carbon from Agricultural Wastes (Almond Shell and Orange Peel) for Adsorption of 2-Pic from

- Aqueous Solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2013**, 20(4), 1892.
56. Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Macedo, T. R.; Airoidi, C.; A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, 181(3), 366.
 57. Heller, R.; Zoback, M.; Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*. **2014**, 8, 14.
 58. Cecen, F.; Aktas, O. *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*. Wiley-VCH: Weinheim, **2012**, p.406.
 59. Bansal, R. C. R. C.; Goyal, M.; Roop, C. B.; Meenakshi, G.; Bansal, R. C. R. C.; Goyal, M. *Activated Carbon Adsorption*; Taylor & Francis Group: Boca Raton, **2005**, p.520.
 60. Singh, R.L.; Singh, P.K.; Singh, R.P. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*. **2015**, 104, 21.
 61. Yagub, MT.; Sen, TK.; Afroze, S.; Ang, HM.; Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*. **2014**, 209, 172.
 62. Mezohegyi, G.; van der Zee, F.P.; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. *Journal Environmental Management*. **2012**, 102, 148.
 63. Vagheti, J. C. P.; Lima, E. C.; Royer, B.; Cardoso, N. F.; Martins, B.; Calvete, T.; Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution. *Separation Science and Technology*. **2009**, 44, 615.
 64. Holkar, C. R.; Jadhav, A. J.; Pinjari, D. V.; Mahamuni, N. M.; Pandit, A. B.; A critical review on textile wastewater treatments: Possible Approaches. *Journal of Environmental Management*. **2016**, 182, 351.
 65. E.C. Lima, M.A. Adebayo, F. M. Machado, **Chapter 4- Experimental Adsorption in Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**, C.P. Bergmann, F.M. Machado editors, ISBN 978-3-319-18874-4, **Springer 2015, pp.71-84.**

66. Wols, B. A.; Hofman-Caris, C.H.M. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Research*. **2012**, *46*, 2815.
67. E.C. Lima, M.A. Adebayo, F. M. Machado, **Chapter 3- Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption** in *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, C.P. Bergmann, F.M. Machado editors, ISBN 978-3-319-18874-4, **Springer 2015**, pp.33-69.
68. Hesas, R. H.; Daud, W. M. A. W.; Sahu, J. N.; Arami-Niya, A. The Effects of a Microwave Heating Method on the Production of Activated Carbon from Agricultural Waste: A Review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2013**, *100*, 1.
69. Hassan, H. Z.; Mohamad, A. A.; Alyousef, Y.; Al-Ansary, H. A.; A review on the equations of state for the working pairs used in adsorption cooling systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2015**, *45*, 600.
70. Liu, X.; Lee, J.; Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. *Bioresource Technology*. **2014**, *160*, 67.
71. Rangabhashiyam, S.; Anu, N.; Nandagopal, M. S. G.; Selvaraju, N.; Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2014**, *2*, 398.
72. Langmuir, I.; Adsorption of gases on glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. **1918**, *40*, 1361.
73. Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2010**, *156*, 2.
74. Freundlich, H. Adsorption in Solution. *Phys. Chem. Soc*. **1906**, *40*, 1361.
75. Bergmann, C. P.; Machado, F. M. *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*; Springer: New York. **2015**, p.33.
76. Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Mesoporous Activated Carbon from Wood Sawdust by K₂CO₃ Activation Using Microwave Heating. *Bioresource Technology*. **2012**, *111*, 425.
77. Liu, Y., Liu, Y.J.; Review-Biosorption isotherms, kinetics and Thermodynamics. *Separation and Purification Technology*. **2008**, *61*, 229.
78. Saucier, C.; Adebayo, M. A.; Lima, E. C. ; Cataluña, R.; Thue, P. S.; Prola, L. D. T; Puchana-Rosero, M. J.; Machado, F. M.; Pavan, F. A.; Dotto, G. L.; Microwave-

- assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*. **2015**, 289, 18.
79. Gupta, V. K.; Gupta, B.; Rastogi, A.; Agarwal, S.; Nayak, A.; A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, 186, 891.
 80. Liu, Y.; Xu, H.; Yang, S. F.; Tay, J. H.; A general model for biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by aerobic granules. *Journal of Biotechnology*. **2003**, 102(3), 233.
 81. Malash, G. F.; El-Khaiary, M.I.; Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2010**, 163, 256.
 82. Lima, E.C., Gomes, A.A., Tran, H.N. Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°), *Journal of Molecular Liquids*. **2020**, 311, 113315.
 83. Lima, E.C., Hosseini-Bandegharai, A. Moreno-Piraján, J.C., Anastopoulos, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. **2019**, 273, 425.
 84. Ho, Y. S.; Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*. **2006**, 136, 681.
 85. Ministério da Agricultura, disponível em: www.agricultura.gov.br/vegetal/estatisticas (acesso em 03/04/2021).
 86. Sotto, A.; Arsuaga, J.M.; Van der Bruggen, B. Sorption of phenolic compounds on NF/RO membrane surfaces: Influence on membrane performance. *Desalination*. **2013**, 309, 64.
 87. Liu, F.; Wu, Z.; Wang, D.; Yu, J.; Jiang, X.; Chen, X. Magnetic porous silica-graphene oxide hybrid composite as a potential adsorbent for aqueous removal of p-nitrophenol. *Colloids and Surfaces A*. **2016**, 490, 207.
 88. Hamidouche, S.; Bouras, O.; Zermane, F.; Cheknane, B.; Houari, M.; Debord, J.; Harel, M.; Bollinger, J.; Baudu, M. Simultaneous sorption of 4-nitrophenol and 2-

- nitrophenol on a hybrid geocomposite based on surfactant-modified pillared clay and activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. **2015**, 279, 964.
89. Andersson, D. I.; Hughes, D. Evolution of Antibiotic Resistance at Non-Lethal Drug Concentrations. *Drug Resistance Updates*. **2012**, 15(3), 162.
 90. CALVETE, T. **Casca de Pinhão - in natura e carvão ativo – adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. Tese (Doutorado de Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 129, 2011.
 91. Harland, C.E; *Ion Exchange Theory and Practice*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1994**, p.306.
 92. Rouquerol, J; Avnir, D.; Fairbridge C. W.; Everett D. H.; Haynes J. M.; Pernicone N.; Ramsay J. D. F.; Sing K. S. W; Unger, K. K. Physical and biophysical chemistry division commission on colloid and surface chemistry including catalysis. *Pure and Applied Chemistry*. **1994**, 66, 1739.
 93. Yahya, M. A.; Al-Qodah, Z.; Ngah, C. W. Z. Agricultural Bio-Waste Materials as Potential Sustainable Precursors Used for Activated Carbon Production: A Review. *Renewable. Sustainable Energy Reviews*. **2015**, 46, 218.
 94. Laminsi, S.; Acayanka, E.; Nzali, S.; Ndifon, P. T.; Brisset, J. L.; Direct impact and delayed post-discharge chemical reactions of FeII complexes induced by nonthermal plasma. *Desalination Water Treatment*. **2012**, 37, 38.
 95. Li, Q.; Lu, H.; Xiao, H.; Gao, K.; Diao, M.; Adsorption capacity of superabsorbent resin composite enhanced by non-thermal plasma and its adsorption kinetics and isotherms to lead ion in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2013**, 1, 996.
 96. Yang, Y.; Ok, Y. S.; Kim, K.-H.; Kwon, E. E.; Tsang, Y. F. Occurrences and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Drinking Water and Water/sewage Treatment Plants: A Review. *Science of The Total Environment*. **2017**, 596, 303.
 97. Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; Ferro-García, M. Á.; Prados-Joya, G.; Ocampo-Pérez, R. Pharmaceuticals as Emerging Contaminants and Their Removal from Water. A Review. *Chemosphere*. **2013**, 93(7), 1268.

98. Saini, J. K.; Patel, A. K.; Adsul, M.; Singhanian, R. R.; Cellulase adsorption on lignin: A roadblock for economic hydrolysis of biomass. *Renewable Energy*. **2016**, 98, 29.
99. Suhas, P. J. M.; Carrott, M. M. L.; Carrott, R. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*. **2007**, 98, 2301.
100. Nature Research, disponível em: www.nature.com/scitable/content/structure-of-lignocellulose-14464273 (acesso em 03/04/2021).
101. Bharathi, K. S.; Ramesh, S. T.; Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*. **2013**, 3, 773.
102. Chakraborty, S.; Chowdhury, S.; Das Saha, P.; Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*. **2011**, 86, 1533.
103. Amela, K.; Hassen, M. A. Kerroum, D.; Isotherm and Kinetics Study of Biosorption of Cationic Dye onto Banana Peel. *Energy Procedia*. **2012**, 19, 286.
104. Nagda, G. K.; Ghole, V. S.; Biosorption of congo red by hydrogen peroxide treated tendu waste Iran. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*. **2009**, 6, 195.
105. Bacelar-Lima, C.G.; Mendonça, M.; Barbosa, T. Morfologia floral de uma população de tucumã *Astrocaryum aculeatum* G. Mey (Arecaceae) na Amazônia central. *Acta Amazonica*. **2006**, 36(4), 407.
106. Gentil, D.F.; Ferreira, S.A. Morfologia da plântula em desenvolvimento de *Astrocaryum aculeatum* Meyer (Arecaceae). *Acta Amazonica*. **2005**, 35(3), 337.
107. Ferreira, S.A.; Castro, A.F.; Gentil, D.F. Emergência de plântulas de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) em função do pré tratamento das sementes e da condição de semeadura. *Revista Brasileira de Fruticultura*. **2010**, 32(4), 1189.
108. Mendonça, M.S. **Aspectos morfológicos das sementes de algumas espécies de palmeiras (Arecaceae = Palmae) da Amazônia**. Tese (Concurso de Professor Titular), Universidade do Amazonas. Manaus, p.68, 1996.
109. Souza, A.G.C.; Sousa, N.R.; Silva, S.E.L.; Nunes, C.D.M.; Couto, A.C.; Cruz, L.A.A. *Fruteiras da Amazônia*. Embrapa - SPI/Embrapa – CPAA: Brasília, **1996**, p. 204.
110. FAO, M. *Especies forestales productoras de frutas y otros alimentos 3. Ejemplo de America Latina*; Estudio Fao Montes 44/3: Rome, **1987**, p. 241.

111. Cavalcante, P.B. *Frutas comestíveis da Amazônia*. CEJUP/Museu Paraense Emílio Goeldi: Belém, **1991**, p. 279.
112. Kahn, F.; Millán, B. *Astrocaryum (Palmae) in Amazonia: a preliminary treatment*. *Bulletin Institute Français d'Études Andines*. **1992**, 21(2), 459.
113. Yuyama, L.K.; Maeda, R.N.; Pantoja, L.; Aguiar, J.P.; Marinho, H.Á. *Processamento e avaliação da vida-de-prateleira do tucumã (Astrocaryum aculeatum Meyer) desidratado e pulverizado*. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. **2008**, 28(2), 408.
114. dos Santos, D. C.; Adebayo, M. A.; de Fátima Pinheiro Pereira, S.; Prola, L. D. T.; Cataluña, R.; Lima, E. C.; Saucier, C.; Gally, C. R.; Machado, F. M. *New Carbon Composite Adsorbents for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions: Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies*. *Korean Journal of Chemical Engineering*. **2014**, 31(8), 1470.
115. Jourabchi, S. A.; Gan, S.; Ng, H. K.; *Comparison of conventional and fast pyrolysis for the production of Jatropha curcas bio-oil*. *Applied Thermal Engineering*. **2016**, 99, 160.
116. Xiong, Q.; Lu, X.; Ostrikov, K.; Xiong, Z.; Xian, Y.; Zhou, F.; Zou, C.; Hu, J.; Gong, W.; Jiang, Z.; *Length control of He atmospheric plasma jet plumes: Effects of discharge parameters and ambient air*. *Physics of Plasmas*. **2009**, 16, 435051.
117. Schutze, A.; Jeong, J. Y.; Babayan, S. E.; Park, J.; Selwyn, G. S.; Robert F. Hicks, R. F.; *The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources*. *IEEE Transactions on Plasma Science*. **1998**, 26, 1685.
118. Magureanu, M.; Mandache, N. B.; Parvulescu, V. I.; *Degradation of pharmaceutical compounds in water by non-thermal plasma treatment*. *Water Research*. **2015**, 81, 124.
119. Thue P.S.; Umpierres, C.S.; Lima E.C.; Lima, D.R.; Machado, F.M.; dos Reis, G.S.; da Silva, R.S.; Pavan, F.A.; Tran, H.N. *Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from tucumã (Astrocaryum aculeatum) seed and nickel(II) chloride and zinc(II) chloride. Application for removal of Nicotinamide and Propanolol*. *Journal of Hazardous Materials*. **2020**, 398, 122903.
120. Montoya, V. H.; Petriciolet, A. B. *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon: Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*. INTECH: Rijeka, **2012**, p.21.

121. Thue, P.S.; Adebayo, M.A.; Lima, E.C.; Sieliechi, J.M.; Machado, F.M.; Dotto, G.L.; Vaghetti, J.C.P.; Dias, S.L.P. Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*. **2016**, *223*, 1067.
122. Lima, E.C.; Adebayo, M.A.; Machado, F.M. Kinetic and equilibrium models of adsorption. In: Bergmann CP, Machado FM, editors. *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications*. Springer, **2015**, p.33.
123. Cardoso, N.F.; Lima, E.C.; Royer, B.; Bach, M. V.; Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A.; Calvete, T. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of reactive red 120 dye from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, *241-242*, 146.
124. Prola, L.D.T.; Acayanka, E.; Lima, E.C.; Umpierrez, C. S.; Vaghetti, J. C; Santos, W. O.; Laminsi, S.; Djifon, P. T. Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. *Industrial Crops and Products*. **2013**, *46*, 328.
125. Goertzen, S.L.; Theriault, K.; Oickle, A.M.; Tarasuk, A. C.; Andreas, H. A. Standardization of the Boehm titration. *Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination*. *Carbon*. **2010**, *48*, 1252.
126. Thue, P.S.; Lima, E.C.; Sieliechi, J.M.; Saucier, C.; Dias, S. L. P.; Vaghetti, J. C. P.; Rodembusch, F. S.; Pavan, F. A. Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2017**, *486*, 163.
127. dos Reis, G.S.; Sampaio, C.H.; Lima, E.C.; Wilhelm, M. Preparation of novel adsorbents based on combinations of polysiloxanes and sewage sludge to remove pharmaceuticals from aqueous solutions. *Colloids Surface A*. **2016**, *497*, 304.
128. Lima, E.C.; Barbosa, R.V.; Brasil, J.L.; Santos, A. H. D. P. Evaluation of Different Permanent Modifiers for the Determination of Arsenic, Cadmium and Lead in Environmental Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2002**, *17*, 1523.
129. Lima, E.C.; Barbosa-Jr, F.; Krug, F.J.; Guaita, U. Tungsten-Rhodium Permanent Chemical Modifier for Lead Determination in Digests of Biological Materials and

- Sediments by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1999**, *14*, 1601.
130. Vagheti, J.C.P.; Zat, M.; Bentes, K.R.S.; Ferreira, L. S.; Benvenuti, E. V.; Lima, E. C. 4-Phenylenediaminepropylsilica xerogel as a sorbent for copper determination in waters by slurry-sampling ETAAS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2003**, *18*, 376.
 131. Puchana-Rosero, M.J.; Adebayo, M.A.; Lima, E.C.; Machado, F. M.; Thue, P. S.; Vagheti, J. C. P.; Umpierres, C. S.; Gutterres, M. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. *Colloids Surface A*. **2016**, *504*, 105.
 132. dos Reis, G.S.; Mahbub, M.K.B.; Wilhelm, M.; Lima, E. C.; Sampaio, C. H.; Saucier, C.; Dias, S. L. P. Activated carbon from sewage sludge for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*. **2016**, *33*, 3149.
 133. Oickle, A.M.; Goertzen, S.L.; Hopper, K.R.; Abdalla, Y. O.; Andreas, H. A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation effect of filtering and dilute titrant. *Carbon*. **2010**, *48*, 3313.
 134. Arasteh, R.; Masoumi, M.; Rashidi, A.M.; Moradi, L.; Samimi, V.; Mostafavi, S. T. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. *Applied Surface Science*. **2010**, *256*, 4447.
 135. Pham, T.H.; Lee, B.K.; Kim, J. Improved adsorption properties of a nano zeolite adsorbent toward toxic nitrophenols. *Process Safety and Environmental Protection*. **2016**, *104*, 314.
 136. Isichei, T.O.; Okieimen, F.E. Adsorption of 2-Nitrophenol onto water hyacinth activated carbon-kinetics and equilibrium studies. *Environmental Pollution*. **2014**, *3*, 99.
 137. Sun, C.L.; Wang, C.S. Estimation on the intramolecular hydrogen-bonding energies in proteins and peptides by the analytic potential energy function. *Journal of Molecular Structure*. **2010**, *956*, 38.
 138. Travlou, N.A.; Kyzas, G.Z.; Lazaridis, N.K.; Deliyanni, E. A. Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal. *Chemical Engineering Journal*. **2013**, *217*, 256.

139. Umpierres, C.S.; Prola, L.D.T.; Adebayo, M.A.; Lima, E. C.; dos Reis, G. S.; Kunzler, D. D. F. Mesoporous Nb₂O₅/SiO₂ material obtained by sol-gel method and applied as adsorbent of crystal violet dye. *Environmental Technology*. **2017**, *38*, 566.
140. Mubarak, N. M.; Sahu, J. N.; Abdullah, E. C.; Jayakumar, N. S. Palm oil empty fruit bunch based magnetic biochar composite comparison for synthesis by microwave-assisted and conventional heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2016**, *120*, 521.
141. Bai, X.; Yu, L.; Hua, Z.; Tang, Z.; Zhang, J. Synthesis and characterization of superparamagnetic activated carbon adsorbents based on cyanobacteria. *Materials Chemistry and Physics*. **2015**, *163*, 407.
142. Cazetta, A. L.; Pezoti, O.; Bedin, K. C.; Silva, T. L. Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 1058.
143. Nguyen, T. D.; Phan, N. H.; Do, M. H.; Ngo, K. T. Magnetic Fe₂MO₄ (M = Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, *185*, 653–661.