



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM

ENGENHARIA MECÂNICA

**AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E QUÍMICOS NA
PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TORTA PRENSADA DE *Raphanus*
Sativus PARA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO**

TATIANA MARTINS BARBOSA

Belo Horizonte, Maio de 2015

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

**AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E QUÍMICOS NA
PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TORTA Prensada DE *Raphanus*
Sativus PARA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO**

Tatiana Martins Barbosa

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof.^a Adriana Silva Franca, Ph.D

Belo Horizonte – MG

Maio de 2015

B238a

Barbosa, Tatiana Martins.

Avaliação comparativa de tratamentos térmicos e químicos na preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus Sativus* para remoção de Azul de Metileno [manuscrito] / Tatiana Martins Barbosa. – 2015.

xvii, 138 f., enc.: il.

Orientadora: Adriana Silva França.

Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 133-138.

Bibliografia: f.115-132.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Adsorção - Teses. 3. Carvão ativado - Teses. I. França, Adriana Silva. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário

31270-901 – Belo Horizonte – MG

Tel.: +55 31 3409.5145

E-mail: cpgmec@demec.ufmg.br

"AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E QUÍMICOS NA PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TORTA Prensada de Raphanus sativus para remoção de AZUL DE METILENO"

TATIANA MARTINS BARBOSA

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Mestre em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "**Energia e Sustentabilidade**".

Dissertação aprovada no dia 28 de maio de 2015.

Por:

Profa. Adriana Silva França

Orientadora - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Prof. Laurent Frederic Gil

Departamento de Química/UFOP

Profa. Andrea Lucia Teixeira Charbel

Departamento de Engenharia Mecânica/UFESJ

Dedicatória

“Ainda que eu falasse a língua dos homens e falasse a língua dos anjos, sem amor eu nada seria.”

(Corintios)

Dedico esse trabalho àqueles que me ensinaram o que é o amor em sua essência pura e verdadeira, minha família.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por caminhar a meu lado, me ensinar a ter esperança e fé e por me dar novas oportunidades de ser feliz a cada dia que nasce.

Em especial aos meus pais, Domingos e Fátima, que são o maior exemplo de amor que tenho, que tanto me apoiaram para que eu pudesse alcançar meus sonhos e por terem sido meu sustento emocional em momentos de fraqueza. Aos meus queridos irmãos, Eduardo e Cristiano, pela paciência em me ajudar e me ouvir, por todo suporte e carinho.

À Adriana Silva França e ao Leandro Soares Oliveira meus sinceros agradecimentos pela orientação e pelo aprendizado transmitido.

À Universidade Federal de Minas Gerais e ao Departamento de Engenharia Mecânica, por concederem a oportunidade de realizar meus estudos de Pós-Graduação e por disponibilizarem o espaço físico para a execução deste trabalho.

À Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo custeio financeiro nos últimos dois anos. À FAPEMIG e ao CNPq pelo incentivo a pesquisa.

Ao Alex Brasil, à Letícia, ao Moisés e à Biominas pelo fornecimento da matéria-prima utilizada ao longo da pesquisa e auxílio na extração de óleo das sementes. À Isabel Carvalho pelo auxílio na execução de alguns ensaios analíticos.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, ao professor Rochel, à sua aluna Fabiane, e ao técnico Breno pelo auxílio no desenvolvimento de caracterizações via microscopia eletrônica.

Ao Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros(LCTP), em especial à querida Cynthia Erbeta, e ao departamento de Engenharia Química, pela oportunidade enriquecedora que me cederam de realizar estudos em minha Iniciação Científica e pelo auxílio na execução de teste de caracterização para esta pesquisa.

À minha avó Eny, por ser meu anjo e minha guia. Pela paciência de me escutar e pelo esforço e contribuição para que eu estivesse feliz. Agradeço ainda pelo investimento em meus estudos da língua inglesa.

À minha tia Georgete, por sempre se orgulhar de mim, me incentivar com seu otimismo e pelas conversas cotidianas que me fazem tão bem.

À minha avó Samira, por se preocupar com meu bem-estar e pelo apoio e companhia que sempre me faz em momentos delicados.

Ao Rafael Ferreira e à Carla Nunes pelo carinho e boa vontade de sempre.

Aos colegas da UFMG que se tornaram grandes amigos, Andréia, Edna, Verônica, Nádia, Ana Paula, Daniela, Jean, Pablo, Wadson, Adalberto; em especial aos colegas Fernando, Cibele e Karina por tornarem o ambiente de trabalho um local prazeroso e pelo auxílio prestado ao longo de vários momentos do desenvolvimento desta pesquisa.

À minha amiga Sabrina por nunca ter me deixado desistir e por ser uma grande companheira.

À minha amiga Laura por compartilhar cada sentimento meu, pela preocupação sempre verdadeira e pela sintonia e amizade inigualáveis.

Aos meus amigos colombianos, Carlos, Oscar e Juan, por serem motivo de alegria e boas risadas e às minhas cunhadas Fernanda e Vanessa, queridas como irmãs, agradeço por vivenciarem momentos importantes da minha caminhada e por terem me estendido as mãos sempre que precisei.

Resumo

Neste trabalho, diferentes materiais adsorventes foram preparados a partir de torta oleaginosa de sementes de nabo forrageiro (*Raphanus sativus*), um resíduo da produção de biodiesel. Os adsorventes foram avaliados in natura e após modificação química na forma de carvão ativado. A modificação química foi realizada pelo tratamento das tortas com NaOH, KOH, H₂SO₄ e H₃PO₄. A carbonização ocorreu em forno mufla ou em forno de micro-ondas convencional. Os adsorventes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, espectrometria de fluorescência de raios-X e espectroscopia no infravermelho (FTIR). A partir da caracterização e da análise do desempenho dos adsorventes produzidos, selecionou-se o melhor material para os estudos de adsorção do corante azul de metileno (potencial agente poluidor) em soluções aquosas em batelada. Os efeitos de diferentes fatores tais como dosagem de adsorvente, tempo de agitação, granulometria de partícula e concentração inicial do adsorvato foram avaliados nos estudos adsorptivos. Para as melhores condições de adsorção, estudos foram realizados para determinação de qual equação cinética melhor se ajusta aos dados experimentais; foram testados os modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem. O estudo do equilíbrio permitiu obter a capacidade máxima de adsorção do material, sendo os modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin aplicados aos dados empíricos. Os resultados indicaram que o carvão ativado produzido apresentou alta capacidade de adsorção de azul de metileno em meio aquoso, sendo o valor encontrado para sua capacidade máxima equivalente a 51,63 mg.g⁻¹; este valor é superior a diversos valores obtidos para outros tipos de adsorventes citados na literatura. Os modelos cinético e de equilíbrio que apresentaram melhor ajuste foram, respectivamente, pseudo segunda-ordem e Langmuir, evidenciando que a adsorção é predominantemente química e que ocorre de forma homogênea. Os resultados obtidos nesse trabalho indicam a viabilidade de usar esse subproduto da produção do biodiesel para a elaboração de adsorventes seletivos para remoção de corante uma vez que são agrosíduos abundantes e, portanto, de baixo custo; são obtidos por um processo simples; e apresentaram alta

capacidade adsortiva, representando uma excelente alternativa para remoção de azul de metileno em efluentes industriais. Assim sendo, podem contribuir para um desenvolvimento sustentável da produção de biodiesel.

Palavras-chave: tortas de oleaginosas, nabo forrageiro, adsorventes, carvão ativado, sub-produtos da produção do biodiesel, azul de metileno, adsorção.

Abstract

In this work, different adsorbents materials were obtained employing radish (*Raphanus sativus L.*) oilseed cake, a solid residue from biodiesel production. The adsorbents were evaluated *in natura* and after chemical modification in the form of activated carbon. The chemical modification was carried out by treating the radish cakes with NaOH, KOH, H₂SO₄ and H₃PO₄. The carbonization occurred in muffle furnace or in conventional microwave oven. The adsorbents were characterized by scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, fluorescence spectrometry Xray, and infrared spectroscopy (FTIR). From the characterization and performance analysis of the manufactured adsorbents, the best material was selected for studies of adsorption of methylene blue (potential poluting agent) from aqueous solutions in batch experiments. The effects of different factors such as adsorbent dosage, agitation time, particle size and initial adsorbate concentration were evaluated in the adsorption studies. After evaluation of the best adsorption conditions, studies were performed to determine which kinetic equation best fits the experimental data; the pseudo first-order and pseudo second-order models were tested. The maximum adsorption capacity value was obtained by the equilibrium study, in which the empirical data were fitted to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models. Results indicated that the activated carbon showed high adsorption capacity of methylene blue in aqueous solution and the maximum capacity obtained was 51,63 mg.g⁻¹; this value is high in comparison to other types of adsorbents cited in the literature. The kinetic and equilibrium models that provided the best fits to the experimental data were respectively pseudo second-order and Langmuir, indicating that adsorption is predominantly chemical and occurs homogeneously. The results obtained in this study indicate the feasibility of using these byproducts of biodiesel production for the manufacturing of adsorbents for dye removal, given that they are an abundant agricultural waste product, present low cost, were obtained by a simple process, and showed high adsorptive capacity, representing an excellent alternative for the removal of methylene blue from industrial effluents. Therefore, they can contribute to sustainable development of biodiesel production.

Keywords: oilseed cakes, radish, adsorbents, activated carbon, by-products of biodiesel production, methylene blue, adsorption.

Sumário

DEDICATÓRIA	I
AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	IV
ABSTRACT	VI
SUMÁRIO	VIII
LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE SIGLAS E ABREVIÇÕES	XV
1 APRESENTAÇÃO	1
2 INTRODUÇÃO GERAL	3
3 OBJETIVOS.....	6
3.1 OBJETIVO GERAL	6
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
CAPÍTULO I: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
1 INTRODUÇÃO	7
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
2.1 BIODIESEL.....	7
2.2 SUBPRODUTOS DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL	9
2.3 NABO FORRAGEIRO	12
2.4 CONTAMINAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS POR CORANTES	15
2.5 TRATAMENTO DE SOLUÇÕES CONTAMINADAS POR CORANTES.....	16
2.6 ADSORÇÃO.....	19
2.6.1 Adsorção física	20
2.6.2 Adsorção química	21
2.7 FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO DE ADSORÇÃO	22
2.8 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	24
2.8.1 Isoterma de Langmuir	27
2.8.2 Isoterma de Freundlich.....	28

2.8.3	<i>Isoterma de Temkin</i>	30
2.9	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	30
2.9.1	<i>Modelo de pseudo primeira-ordem</i>	31
2.9.2	<i>Modelo de pseudo segunda-ordem</i>	32
2.9.3	<i>Modelo de difusão intra-partícula</i>	33
2.10	CARVÃO ATIVADO.....	34
2.11	PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO.....	36
2.11.1	<i>Ativação física</i>	37
2.11.2	<i>Ativação química</i>	38
2.11.3	<i>Carbonização por micro-ondas</i>	39
2.12	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO CARVÃO ATIVADO.....	42
2.12.1	<i>Porosidade</i>	42
2.12.2	<i>Química da superfície</i>	45
2.13	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	48
2.13.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	48
2.13.2	<i>Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)</i>	50
2.13.3	<i>Fluorescência de raio-X</i>	51
2.13.4	<i>Espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier</i>	51
CAPÍTULO II: AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MÉTODOS DE PRODUÇÃO DO ADSORVENTE		54
1 INTRODUÇÃO.....		54
2 MATERIAIS E MÉTODOS		54
2.1	MATERIAIS.....	54
2.2	PREPARO DOS ADSORVENTES	55
2.3	RENDIMENTOS.....	59
2.4	ENSAIO DE ADSORÇÃO.....	59
2.5	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E DOS ADSORVENTES.....	60
2.5.1	<i>Análise termogravimétrica (TGA) e Derivada termogravimétrica (DTG)</i>	60
2.5.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	60
2.5.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	61
2.5.4	<i>Fluorescência de Raio-X (FRX)</i>	61
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES		62
3.2	RENDIMENTOS.....	62
3.3	DESEMPENHO DOS ADSORVENTES.....	63
3.3.1	<i>Definição do melhor adsorvente</i>	65
3.4	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E DOS ADSORVENTES.....	67

3.4.1	<i>Análise termogravimétrica (TGA) e Derivada termogravimétrica (DTG)</i>	67
3.4.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	68
3.4.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	74
3.4.4	<i>Fluorescência de raio-X (FRX)</i>	79
4	CONCLUSÕES	81
CAPÍTULO III: INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO		83
1	INTRODUÇÃO	83
2	MATERIAIS E MÉTODOS	84
2.1	MATÉRIA-PRIMA	84
2.2	ADSORVENTE EMPREGADO	84
2.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	84
2.3.1	<i>Efeitos do tempo de contato e da concentração inicial do corante</i>	85
2.3.2	<i>Efeitos da dosagem de carvão ativado</i>	85
2.3.3	<i>Efeitos da granulometria do carvão ativado</i>	85
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	86
3.2	EFEITOS DO TEMPO DE CONTATO E DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE.....	86
3.3	EFEITOS DA DOSAGEM DE CARVÃO ATIVADO	88
3.4	EFEITOS DA GRANULOMETRIA DO CARVÃO ATIVADO	89
4	CONCLUSÕES	92
CAPÍTULO IV: CINÉTICA DE ADSORÇÃO		94
1	INTRODUÇÃO	94
2	MATERIAIS E MÉTODOS	94
2.1	MATÉRIA-PRIMA	94
2.2	ADSORVENTE EMPREGADO	94
2.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	95
2.4	AJUSTE DE MODELOS.....	96
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	96
4	CONCLUSÕES	101
CAPÍTULO V: EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO		103
1	INTRODUÇÃO	103
2	MATERIAIS E MÉTODOS	104

2.1	MATÉRIA-PRIMA	104
2.2	ADSORVENTE EMPREGADO	104
2.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	104
2.4	AJUSTE DE MODELOS.....	104
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	105
4	CONCLUSÕES.....	110
	CONCLUSÕES INTEGRADAS.....	112
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	114
	REFERÊNCIAS	115
	ANEXO A: FRX DA AMOSTRA A1 (BIOSORVENTE – NABO IN NATURA)	133
	ANEXO B: FRX DA AMOSTRA A6 (KOH MW) – ANTES DO ENSAIO DE ADSORÇÃO	135
	ANEXO C: FRX DA AMOSTRA A6 (KOH MW) – APÓS ENSAIO DE ADSORÇÃO	137

Lista de Figuras

FIGURA 1: EVOLUÇÃO ANUAL DA PRODUÇÃO, DA DEMANDA COMPULSÓRIA E DA CAPACIDADE NOMINAL AUTORIZADA PELA ANP NO PAÍS (BOLETIM ANP, 2015).....	10
FIGURA 2: CADEIA PRODUTIVA DO BIODIESEL, COM DESTAQUE PARA AS ETAPAS QUE GERAM RESÍDUOS (NUNES,2009)	11
FIGURA 3: SEMENTES DE NABO FORRAGEIRO (FOTOGRAFADO PELA AUTORA)	14
FIGURA 4: ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE AZUL DE METILENO	16
FIGURA 5: ESQUEMA DO PROCESSO ADSORTIVO SÓLIDO-LÍQUIDO (CALVETE,2011)	20
FIGURA 6: DIFERENTES ISOTERMAS DE ADSORÇÃO (DO, 1998)	26
FIGURA 7: ETAPAS DE PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO (PEREIRA <i>ET AL.</i> ,2008).....	36
FIGURA 8: PRINCÍPIO DE AÇÃO DAS MICRO-ONDAS (METAXAS & MEREDITH, 1983).....	40
FIGURA 9: ESQUEMA REPRESENTATIVO DA CLASSIFICAÇÃO DOS POROS CONFORME AS DIMENSÕES (IUPAC, 1982)	43
FIGURA 10: TAMANHO DE POROS E PROCESSO ADSORTIVO (ALPHA CARBO, 2015).....	44
FIGURA 11: PRINCIPAIS GRUPOS FUNCIONAIS ENCONTRADOS NA SUPERFÍCIE DOS CARVÕES (FERNANDES, 2005)	47
FIGURA 12: DIAGRAMA DE UM EQUIPAMENTO PARA ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (DENARI, 2012).....	50
FIGURA 13: BALANÇO DE ENERGIA DA LUZ INCIDENTE AO INTERAGIR COM UMA AMOSTRA. (STEINER, 2003).....	52
FIGURA 14: CURVAS DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO AO LONGO DO TEMPO PARA DIVERSOS TIPOS DE ADSORVENTES.....	64
FIGURA 15: CURVAS DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO VARIANDO COM O TEMPO PARA A8 (NAOH MW) E A6 (KOH MW)	66
FIGURA 16: CURVAS TG/DRTG PARA A AMOSTRA A1 (BIOSORVENTE – NABO <i>IN NATURA</i>)	67
FIGURA 17: DIFERENÇAS ENTRE ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS A1 (BIOSORVENTE – NABO <i>IN NATURA</i>) E A6 (KOH MW)	71
FIGURA 18: IDENTIFICAÇÃO DE PICOS DOS ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS A1 (BIOSORVENTE – NABO <i>IN NATURA</i>) E A6 (KOH MW)	72
FIGURA 19: ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS A6 (KOH MW) – ANTES DO ENSAIO, A6 (KOH MW) – APÓS ENSAIO DE ADSORÇÃO E “AZUL DE METILENO”	73
FIGURA 20: MICROGRAFIA DA AMOSTRA A1 (BIOSORVENTE - NABO <i>IN NATURA</i>)	75
FIGURA 21: MICROGRAFIA DO NABO FORRAGEIRO CARBONIZADO EM MICRO-ONDAS SEM ATIVAÇÃO.....	75
FIGURA 22: MICROGRAFIA DA AMOSTRA A2 (CARVÃO SEM ATIVAÇÃO)	76
FIGURA 23: MICROGRAFIA DA AMOSTRA A2 (CARVÃO SEM ATIVAÇÃO)	76
FIGURA 24: MICROGRAFIA DA AMOSTRA A5 (KOH MUFLA).....	77
FIGURA 25: MICROGRAFIA DA AMOSTRA A5 (KOH MUFLA).....	77
FIGURA 26: MICROGRAFIA DA AMOSTRA A5 (KOH MUFLA).....	78
FIGURA 27: MICROGRAFIA DA AMOSTRA A6 (KOH MW)	78
FIGURA 28: MICROGRAFIA DA AMOSTRA A6 (KOH MW)	79
FIGURA 29: CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA AMOSTRA A6 (KOH MW) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS, NA TEMPERATURA DE 25°C E PH PRÓXIMO AO NEUTRO	86

FIGURA 30: EFEITO DA DOSAGEM DE ADSORVENTE NA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO (25°C, CONCENTRAÇÃO INICIAL DE AZUL DE METILENO IGUAL A 500MG.L ⁻¹ E PH PRÓXIMO AO NEUTRO).....	89
FIGURA 31: CAPACIDADE DE ADSORÇÃO AO LONGO DO TEMPO DE ENSAIO	90
FIGURA 32: DESVIOS-PADRÕES OBTIDOS PARA AS CAPACIDADES DE ADSORÇÃO DOS CARVÕES TESTADOS EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS	92
FIGURA 33: VALORES DE NRMS E R ² PLOTADOS PARA VERIFICAÇÃO DA QUALIDADE DOS AJUSTES AOS MODELOS CINÉTICOS	98
FIGURA 34: CINÉTICA DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA O AZUL DE METILENO A DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS.....	100
FIGURA 35: AJUSTE DOS MODELOS DE ISOTERMAS DE LANGMUIR, TEMKIN E FREUNDLICH AOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	106
FIGURA 36: VALORES DE NRMS E R ² PLOTADOS PARA VERIFICAÇÃO DA QUALIDADE DOS AJUSTES ÀS ISOTERMAS.....	108

Lista de Tabelas

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS E POTENCIALIDADES DAS MATÉRIAS-PRIMAS BRASILEIRAS PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL (RIBEIRO,2012).....	9
TABELA 2: PRINCIPAIS DIFERENÇAS ENTRE ADSORÇÃO FÍSICA E ADSORÇÃO QUÍMICA (TEIXEIRA <i>ET AL.</i> , 2001).....	22
TABELA 3: RENDIMENTOS DOS ADSORVENTES PRODUZIDOS	62
TABELA 4: CAPACIDADES DE ADSORÇÃO OBTIDAS AO FINAL DO ENSAIO PARA DIVERSOS TIPOS DE ADSORVENTES.....	63
TABELA 5: ATRIBUIÇÕES DE BANDAS DE ABSORÇÃO NO FTIR DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS (BARBOSA, 2007, SILVERSTEIN <i>ET AL.</i> ,1998).....	69
TABELA 6: ELEMENTOS IDENTIFICADOS NAS AMOSTRAS POR CARACTERIZAÇÃO VIA FRX	80
TABELA 7: CAPACIDADES DE ADSORÇÃO OBTIDAS NO INSTANTE FINAL DO ENSAIO.....	90
TABELA 8: PARÂMETROS DOS MODELOS CINÉTICOS CALCULADOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO PELO ADSORVENTE ELABORADO A TEMPERATURA DE 25 °C E PH PRÓXIMO AO NEUTRO	97
TABELA 9: PARÂMETROS DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO CALCULADOS PARA DESCREVER O PROCESSO DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO PELO ADSORVENTE ELABORADO A TEMPERATURA DE 25 °C E PH PRÓXIMO AO NEUTRO	107
TABELA 10: COMPARAÇÃO DE VALORES DE CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE ADSORVENTES UTILIZADOS PARA A REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO DE SOLUÇÕES AQUOSAS	109

Lista de siglas e abreviações

A1	Biosorvente (nabo <i>in natura</i>)
A2	Carvão sem ativação
A3	Carvão ativado com H ₃ PO ₄ em mufla (H ₃ PO ₄ mufla)
A4	Carvão ativado com H ₃ PO ₄ em micro-ondas (H ₃ PO ₄ MW)
A5	Carvão ativado com KOH em mufla (KOH mufla)
A6	Carvão ativado com KOH em micro-ondas (KOH MW)
A7	Carvão ativado com NaOH em mufla (NaOH mufla)
A8	Carvão ativado com NaOH em micro-ondas (NaOH MW)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo
a_t	Parâmetro de Temkin
C_0 ou C_i	Concentração inicial de adsorvente
C_e	Concentração de adsorvato no equilíbrio
C_t	Concentração final de adsorvente ou no tempo t
D	Diâmetro médio de poros
DRIFT	Infravermelho com Transformada de Fourier por reflexão Difusa
FRX	Fluorescência de raios-X
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
H ₂ SO ₄ mufla	Carvão produzido em mufla e ativado com H ₂ SO ₄

IR	Infravermelho
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Constante de equilíbrio
k_f	Parâmetro de Freundlich relativo à distribuição de sítios ativos
K_1	constante de equilíbrio do modelo cinético de pseudo primeira ordem
K_2	constante de equilíbrio do modelo cinético de pseudo segunda ordem
K_i	parâmetro de difusão intrapartícula
K_L	constante de equilíbrio de Langmuir
K_T	constante de equilíbrio de Temkin
m	massa de adsorvente, em g
MB	Azul de metileno (Methylene blue)
n^{-1}	parâmetro de Freundlich relativo à capacidade de adsorção
NRMS	Normalized Root Mean Square
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio
q_m	Capacidade máxima de adsorção
q_t	Capacidade de adsorção no tempo t
R	constante universal dos gases
t	tempo
T	temperatura

TGA/DTG	Termogravimetria e termogravimentria derivada
V ₀	volume inicial de solução
ν	número de onda
XPS	espectroscopia de raio X
%T	transmitância

1 Apresentação

Este trabalho possui três seções iniciais:

- Apresentação: visa explicar a forma como o estudo foi organizado em documento escrito;
- Introdução Geral: ressalta a relevância do trabalho e explica alguns fundamentos básicos, além de familiarizar o leitor com o tema abordado; e
- Objetivos: esclarece quais são os objetivos gerais e específicos do estudo.

Estão presentes cinco capítulos, sendo eles e suas competências:

- Capítulo I: são abordados os fundamentos teóricos para compreensão das discussões e metodologia e traz o estado da arte;
- Capítulo II: são avaliados diferentes métodos de produção de adsorventes, são caracterizados os materiais elaborados antes e após adsorção, antes e após carbonização é feito estudo comparativo a fim de definir qual é o melhor adsorvente em termos de desempenho e rendimento produtivo;
- Capítulo III: uma vez que o melhor adsorvente já foi definido no capítulo anterior, neste capítulo estuda-se a influência das condições de adsorção no processo de remoção do corante com a finalidade de otimizar o processo adsorvente;
- Capítulo IV: neste capítulo são estudadas a cinética de adsorção e a aplicabilidade de modelos matemáticos aos dados experimentais; e

Apresentação

- Capítulo V: neste capítulo são englobados estudos do equilíbrio da adsorção em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, além da modelagem de isotermas para definir importantes parâmetros.

Após os capítulos há ainda mais quatro seções com os seguintes objetivos:

- Conclusões integradas: promover uma união das conclusões obtidas em cada capítulo e trazer uma visão geral dos resultados de todo o trabalho;
- Sugestões para trabalhos futuros: sugerir e estimular outros estudos relacionados a este trabalho;
- Referências bibliográficas: referenciar as fontes de informação utilizadas ao longo da fundamentação e argumentação do estudo; e
- Anexos A, B e C: ilustram as curvas obtidas por análise de fluorescência de raio-X.

2 Introdução Geral

A partir da fixação do homem à terra e do surgimento do conceito de propriedade, os indivíduos passaram a utilizar os recursos naturais de acordo com as suas necessidades de subsistência. Com o advento da industrialização, ocorrido inicialmente na Inglaterra, no século XVIII, novos processos produtivos foram descobertos, objetivando maiores quantidades e melhor qualidade dos produtos, sempre visando maiores lucros. Dadas as grandes extensões territoriais inexploradas dessa época, as conseqüências da ação humana sobre o meio ambiente não eram claramente percebidas pelos produtores. Devido ao crescimento das populações e das necessidades de consumo, as indústrias cresceram consideravelmente em número, áreas de atuação e variedade de produtos. Entretanto, a disciplina e a preocupação com o meio ambiente natural não se fizeram presentes durante muitos anos, tendo como resultado problemas ambientais de grandes dimensões (COUTINHO & GOMES, 2007).

Diariamente ocorre poluição aquática por metais pesados, emissões gasosas e substâncias orgânicas. Isso gera níveis de concentrações cada vez mais elevados e tóxicos para as diversas espécies, inclusive para o homem. Pode-se inferir, portanto, que as atividades industriais são as principais responsáveis pela degradação do meio ambiente (JIMENES *et al.*, 2004). Os problemas ambientais cada vez mais acentuados podem comprometer a vida no planeta, visto que o tratamento de efluentes é uma tarefa complicada e custosa e esta complexidade é gerada por um misto de processos biológicos e geoquímicos, envolvidos a partir do momento em que o contaminante adentra no ambiente (COUTINHO & GOMES, 2007).

Os corantes estão entre as substâncias orgânicas mais poluidoras. Utilizados em larga escala nas indústrias de tecidos, estima-se que cerca de 20% deles sejam descartados em efluentes, pois no processo de fixação da tintura às fibras ocorre perda de solução colorida, diminuindo a transparência da água. Os rejeitos são bloqueadores da penetração de luz do sol no meio aquático, diminuem a fotossíntese e provocam a redução de oxigênio dissolvido, causando lesões às brânquias dos

Introdução Geral

seres aquáticos e prejudicando o desenvolvimento da biota, além de comprometer a qualidade da água para consumo. São extremamente prejudiciais à saúde humana uma vez que podem causar dermatites, asma, rinites e, se ingeridos, podem provocar câncer (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

O azul de metileno é um corante orgânico, solúvel em água que produz cátions azuis em solução. Aquecido é capaz de provocar a formação de óxidos de enxofre e nitrogênio, podendo causar efeitos toxicológicos aos seres humanos e aquáticos (POGGERE *et al.*, 2011).

Percebe-se uma carência de uma tecnologia adequada para tratar efluentes industriais. Portanto, tecnologias de baixo custo com larga aplicabilidade são importantes para minimizar os danos causados por substâncias que poluem o meio ambiente e que são prejudiciais à saúde humana (PEREIRA & FREIRE, 2005).

Um projeto viável no tratamento de efluentes líquidos é a adsorção pois ela é capaz de remover grandes quantidades de contaminantes sem destruí-los. A adsorção apresenta um custo relativamente baixo (dependendo do material adsorvente), tempo de remoção pequeno e permite também a reutilização da matriz adsorvente (DALLAGO *et al.*, 2005).

Os adsorventes são geralmente usados na forma de grãos. Estes materiais devem possuir resistência, boa capacidade de adsorção e alta área superficial. Entre os adsorventes destacam-se: quitosana (CHAVES, 2009, LIMA *et al.*, 2006), carvões ativadas (LIMA *et al.*, 2006), sílicas (ICHIMURA *ET AL.*, 2008), aluminas (SCHERER *et al.*, 2009), zeólitas (BERTOLINI E FUNGARO, 2011) e biomassas, tanto *in natura* (SOUZA, 2009) como modificadas (RIBEIRO, 2012).

A demanda mundial por combustíveis alternativos tem se expandido rapidamente, devido, principalmente, à necessidade de diminuir a dependência de combustíveis não-renováveis derivados de petróleo e à crescente preocupação ambiental, visto que o uso do petróleo como fonte energética representa uma das maiores causas da poluição atmosférica e sua combustão causa o aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera, contribuindo assim para o indesejável efeito estufa antrópico (MIRAGAYA, 2005). O biodiesel, produzido de óleos vegetais ou gorduras animais, é

Introdução Geral

uma alternativa viável para substituição total ou parcial do óleo diesel de petróleo em motores automotivos de ignição por compressão e substitui também os combustíveis fósseis na geração de energia, como em caldeiras ou em processos industriais (ANP,2015).

A glicerina, a lecitina, o farelo e a torta das oleaginosas são os principais subprodutos da produção do biodiesel. O farelo é o resíduo sólido obtido após extração do óleo usando solventes e a torta é o resíduo sólido obtido após extração mecânica do óleo das sementes por prensagem. A torta resultante do processamento das oleaginosas representa mais de 50% do resíduo gerado na indústria de grãos (ABDALLA *et al.*, 2008).

Carvões ativados, inclusos no grupo de novos materiais adsorventes, tem sido largamente utilizados apesar de serem relativamente custosos. A utilização de resíduos agrícolas, além de reduzir o custo, promove remoção efetiva e recuperação de fluxos de águas residuais. As maiores vantagens da biosorção/adsorção sobre os métodos de tratamento convencionais são: baixo custo, alta eficiência, minimização de lodo químico e/ou biológico, regeneração do biosorvente e possibilidade de recuperação do adsorvato (AHALYA *et al.*, 2003 e DEMIRBAS, 2008).

Conforme Demirbas (2009), Valle *et al.*(2009) e Soares *et al.*(2010), o nabo forrageiro é um vegetal de interesse para produção de biodiesel porque não apresenta competitividade com a indústria de alimentos e suas sementes tem elevado teor e qualidade de óleo. Esta matéria prima vem sendo estudada por alguns grupos de pesquisa: para adubação verde no período do inverno (LIMA *et al.*,2007), para aproveitamento da torta residual da produção de biocombustível para produção de carvão ativado ácido (NUNES,2009), para estudo de algumas das propriedades que influenciam no gosto, como conteúdo de açúcar solúvel e ácidos orgânicos (HARA, *et al.*,2011) e para estudos de caracterização (RIBEIRO,2012). Diante disso, este trabalho propõe uma nova alternativa para aproveitamento da torta prensada de nabo forrageiro, subproduto da produção do biodiesel, como material precursor para produção de adsorventes com diferentes tipos de tratamentos térmicos e químicos para adsorção seletiva de azul de metileno.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste estudo é analisar a aplicabilidade de um resíduo da produção de biodiesel (torta prensada de nabo forrageiro) como material precursor para produção de carvão ativado seletivo para remoção de corante de soluções aquosas de efluentes.

3.2 Objetivos específicos

- Produzir adsorventes para remoção de corantes de efluentes industriais a partir de diferentes métodos de carbonização e ativação;
- analisar o rendimento dos adsorventes produzidos;
- caracterizar os adsorventes produzidos e estudar suas propriedades;
- estudar os fatores que influenciam no processo de adsorção e definir seus valores de otimização do desempenho dos adsorventes;
- avaliar o desempenho dos adsorventes produzidos a partir do estudo da capacidade de adsorção; e
- estudar a cinética e equilíbrio de adsorção por processos em batelada.

Capítulo I: Revisão Bibliográfica

1 Introdução

Esse capítulo tem como principal objetivo fazer uma revisão bibliográfica acerca dos temas envolvidos nesta pesquisa tais como biodiesel e os subprodutos de sua produção, contaminação dos recursos hídricos por corantes, tratamento de efluentes contaminados, o processo de adsorção, adsorventes e técnicas de caracterização de amostras.

2 Fundamentos teóricos

2.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis que substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores automotivos de ignição por compressão e substitui também os combustíveis fósseis na geração de energia, como em caldeiras ou em processos industriais. Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções, contanto que atenda às especificações da Resolução ANP número 07/2008 (ANP,2015).

Conforme o MME (2014) - Ministério de Minas e Energia, a mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é denominada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. Segundo a ANP (2015), desde 1º de novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 7% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 5% para 7% o percentual obrigatório de mistura do biocombustível ao óleo diesel. Essa contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o

sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis, ocupando atualmente posição entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2013, de 2,9 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 7,9 bilhões de litros.

Esse combustível é composto de monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais. É produzido através de um processo químico denominado transesterificação, no qual o éster presente no óleo ou gordura (vegetal ou animal) reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, formando alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (biodiesel) e glicerina. Durante o processo, a glicerina, que corresponde em média a 10% do produto final, é removida (BELTRÃO & OLIVEIRA,2008).

Historicamente, o inventor do uso de óleos vegetais em motores foi Rudolf Diesel, que fez a descoberta em 1900. Rudolf Diesel testou o primeiro motor com óleo de amendoim. Segundo Ramos *et al.*; (2011), a primeira patente (patente número 422.877) do que hoje se denomina biodiesel é do pesquisador Charles Chavanne da Universidade de Bruxelas do ano de 1937. Nesta, foi relatada a utilização de ésteres etílicos obtidos do óleo de palma por transesterificação em meio ácido como um combustível análogo ao diesel de petróleo. Porém, o termo biodiesel só foi publicado pela primeira vez em um trabalho chinês em 1988, e posteriormente utilizado em um artigo em 1991. A partir de então, o uso do biodiesel se tornou comum, principalmente devido a busca por novas fontes de energias que fossem renováveis, que diminuíssem as emissões de poluentes e aliviassem o esgotamento de reservas de combustíveis fósseis.

O Brasil possui diversas oleaginosas potenciais para a produção de biodiesel em larga escala, tais como soja, dendê, palma, mamona, babaçu, caroço de algodão, amendoim, girassol, canola e pinhão manso, além de buriti, palma, tremoço branco, milho, resíduos de azeitona, pequi, sementes de gergelim, nabo forrageiro, jojoba e azlinhaça (BELTRÃO & OLIVEIRA, 2008).

Capítulo I: Revisão Bibliográfica

Na Tabela 1 estão representadas algumas características e potencialidades de diferentes oleaginosas para a produção de biodiesel, dentre as quais está o nabo forrageiro, matéria-prima utilizada neste estudo.

Tabela 1: Características e potencialidades das matérias-primas brasileiras para a produção do biodiesel (RIBEIRO,2012)

Matéria-prima	Teor de óleo (%m/m)	Produtividade (kg/ha/ano)	Produção de óleo (kg/ha/ano)
Gorduras animais	100	-	-
Mamona	50	1500	750
Girassol	42	1600	672
Amendoim	39	1800	702
Gergelim	39	1000	390
Canola	38	1800	684
Dendê	20	15000	3000
Soja	18	2200	396
Algodão	15	1800	270
Babaçu	6	15000	900
Milho	5	3200	160
Nabo Forrageiro	50	800	400
Pinhão Manso	40	8000	3200
Macaúba	22	28000	5000
Pequi	60	8000	4800

2.2 Subprodutos da produção do biodiesel

A glicerina, a lecitina, o farelo e a torta das oleaginosas são os principais subprodutos da produção do biodiesel. O farelo é o resíduo sólido obtido após extração do óleo usando solventes e a torta é o resíduo sólido obtido após extração mecânica do óleo das sementes por prensagem. A torta resultante do processamento das oleaginosas representa mais de 50% do resíduo gerado na indústria de grãos. Atualmente a produção de biodiesel gera toneladas desses subprodutos ao ano e essa geração tem crescido com o aumento da produção de biodiesel para atender a crescente demanda

Capítulo I: Revisão Bibliográfica

de consumo interno no país e a projeção de maiores percentuais de mistura de biodiesel puro ao óleo diesel. Na Figura 1 está evidenciado o crescimento da produção anual de biodiesel no Brasil entre os anos de 2006 e 2014. Estima-se que para cada tonelada de biodiesel processado, produzem-se cerca de 3,6 toneladas de torta (ABDALLA *et al.*,2008).

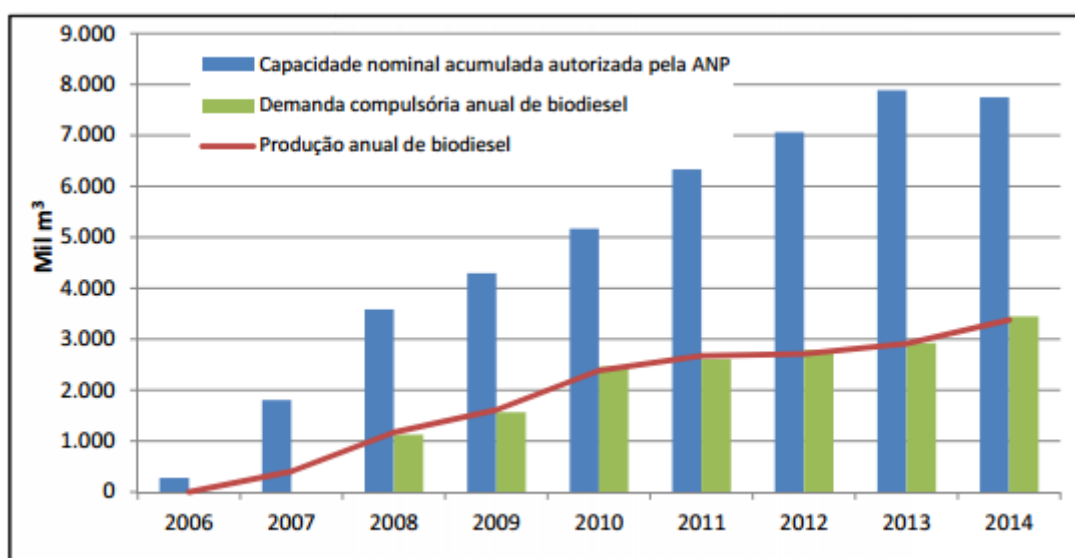


Figura 1: Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país (Boletim ANP, 2015)

Logo, é importante que sejam realizados estudos para aproveitamento desses resíduos a fim de diminuir o impacto ambiental caso descartados diretamente no meio ambiente. Além disso, os subprodutos gerados pela cadeia produtiva do biodiesel devem ser foco de análises detalhadas, pois muitas cadeias produtivas só serão economicamente viáveis quando tais subprodutos agregarem valor ao sistema produtivo (CARVALHO *et al.*, 2007). Considerando a possibilidade de agregar valor aos subprodutos de oleaginosas alternativas à soja, faz-se indispensável diversificar as fontes de matéria-prima na produção do biodiesel. A glicerina pode ser utilizada como matéria-prima na produção de cosméticos, sabões, tintas, adesivos, produtos farmacêuticos, têxteis, etc., favorecendo a competitividade deste produto (CARVALHO *et al.*, 2007) e estudos estão sendo realizados para sua transformação química em produtos de maior valor agregado, principalmente para a produção de aditivos para combustíveis e de intermediários, como por exemplo para a produção de plásticos (MOTA & PESTANA, 2011). A lecitina, por sua vez, tem diversos

Capítulo I: Revisão Bibliográfica

aproveitamentos na indústria farmacêutica e alimentícia como emulsificante e lubrificante, além de ser reconhecida como um aditivo alimentar seguro pela Comunidade Européia e como um tensoativo não tóxico pela 'Food and Drug Administration' – FDA (AUN *et al.*, 2011).

Na Figura 2, representada a seguir, está ilustrado o processo de produção do biodiesel com ênfase nos resíduos gerados.

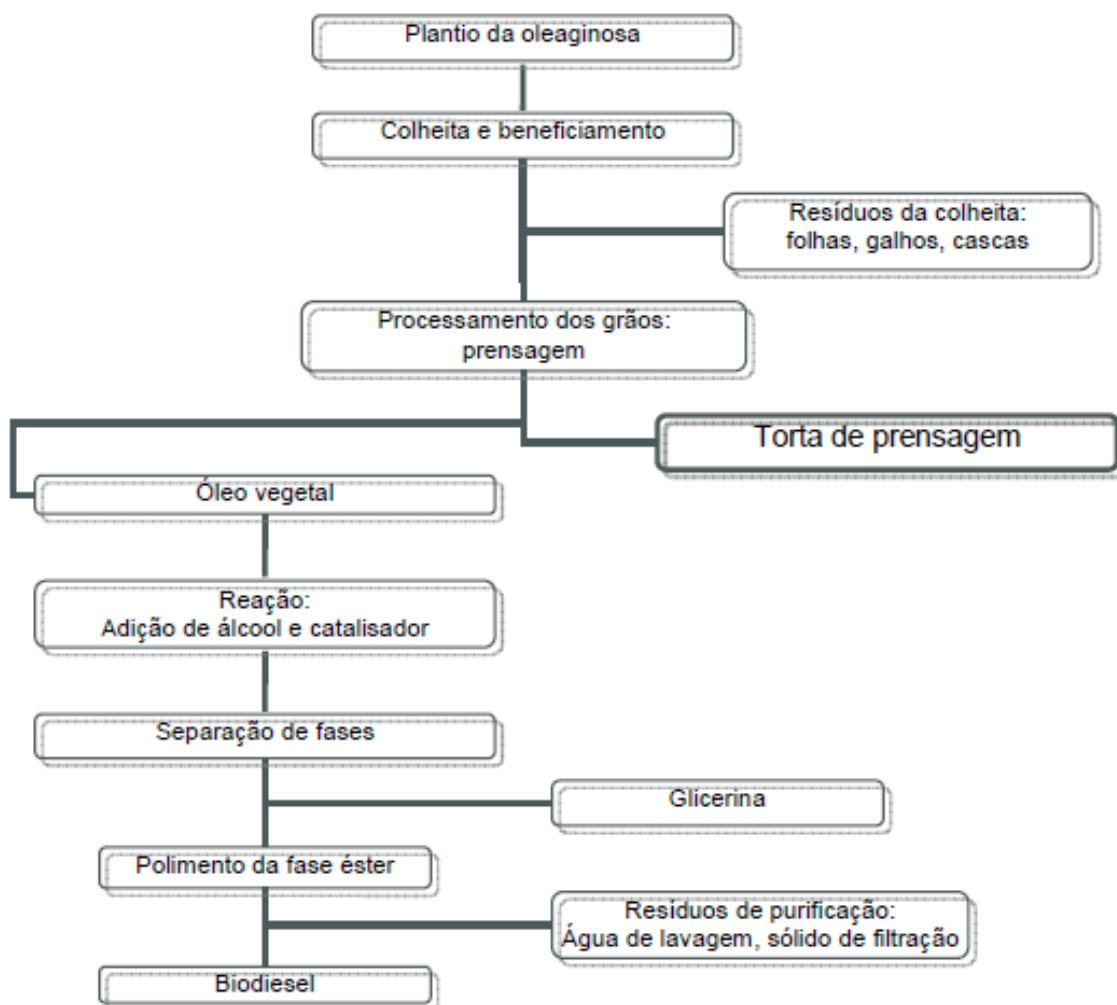


Figura 2: Cadeia produtiva do biodiesel, com destaque para as etapas que geram resíduos (NUNES,2009)

Segundo Júnior *et al.*(2007) e Abdalla *et al.* (2008), uma das opções mais viáveis para aproveitamento do farelo e da torta é a sua utilização para produção de rações, já que existe uma ampla demanda no mercado mundial de rações para esses produtos. De

forma geral, seu uso tem se estendido na produção de fertilizantes orgânicos (ABDALLA *et al.*, 2008; NEIVA JUNIOR *et al.*, 2007, SOUZA *et al.*, 2009), bioetanol de segunda geração (VISSER *et al.*, 2011), biogás (KOLEŠÁROVÁ *et al.*, 2011), carvão vegetal (NUNES *et al.*, 2009), briquetes (ALAKANGAS *et al.*, 2006), enzimas por fermentação em estado sólido (MAHANTA *et al.*, 2008), poli-hidroxicelulose (CASTILHO *et al.*, 2009), na obtenção de polímeros de hemicelulose (EGUES *et al.*, 2010) e de novos materiais adsorventes (GARG *et al.*, 2007, TONGPOOTHORN *et al.*, 2011 e CLARK, *et al.*, 2012).

Carvões ativados, incluso no grupo de novos materiais adsorventes, tem sido largamente utilizados apesar de serem relativamente custosos. A utilização de resíduos agrícolas, além de reduzir o custo, promove remoção efetiva e recuperação de fluxos de águas residuais. As maiores vantagens da biosorção/adsorção sobre os métodos de tratamento convencionais são: baixo custo, alta eficiência, minimização de lodo químico e/ou biológico, regeneração do biosorvente e possibilidade de recuperação do adsorvato (AHALYA *et al.*, 2003 e DEMIRBAS, 2008).

Diante disso, este trabalho propõe uma nova alternativa para aproveitamento da torta prensada de nabo forrageiro, que vem sendo estudado por alguns grupos de pesquisa (NUNES, 2009, LIMA *et al.*, 2007, HARA, *et al.*, 2011), como material precursor para produção de adsorventes clarificantes de soluções.

2.3 Nabo forrageiro

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus*) é uma planta da família das Crucíferas. Segundo Lima *et al.* (2007) e Mello *et al.* (2008), é muito utilizada para adubação verde no inverno; na rotação de culturas, pois suas raízes descompactam o solo; para a produção de mel (flores) e na alimentação animal pois é fonte de calorías e possui cerca de 40% de proteína bruta. Apresenta elevada capacidade de reciclagem de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, tornando-se uma espécie importante na rotação de culturas como algodão, feijão, milho e soja (ANP, 2015). O cultivo ocorre principalmente em regiões de clima frio e úmido, como Centro-Oeste, Sul e Sudeste do Brasil (CRUSCIOL *et al.*, 2005) e é historicamente utilizada para produzir óleo

vegetal na Ásia, sendo também cultivada na Europa (HARA *et al.*, 2011 e ANP, 2015). Além disso, desenvolve-se razoavelmente em solos fracos com problemas de acidez e é bastante resistente a doenças e pragas, não exigindo muito preparo do solo para seu cultivo (EMBRAPA, 2015). O nabo forrageiro é uma planta muito vigorosa, em 60 dias cobre cerca de 70% do solo. O ciclo da planta é anual; o plantio ocorre entre abril e maio e o período de produção dura três meses.

O florescimento ocorre 80 dias após o plantio e a floração permanece por mais de 30 dias, mostrando-se útil à criação de abelhas, produzindo mel de boa qualidade. Aos 120 dias, já alcança a maturação e a altura da planta varia de 1 m a 1,80 m. O plantio entre abril e maio, quando ainda há disponibilidade hídrica para o desenvolvimento inicial da planta, possibilita maior produção de massa. O nabo forrageiro produz 20 t/ha a 35 t/ha de massa verde, 3,5 t/ha a 8 t/ha de massa seca e 0,5 t/ha a 1,5 t/ha de grãos. Os grãos possuem cor marrom-amarelada com 2 mm a 3 mm de diâmetro (EMBRAPA, 2015).

Conforme Demirbas (2009), Valle *et al.*(2009) e Soares *et al.*(2010), o nabo forrageiro é de interesse para produção de biodiesel porque não apresenta competitividade com a indústria de alimentos, e suas sementes tem elevado teor e qualidade de óleo. E, segundo EMBRAPA (2015) esta oleaginosa é uma boa opção como matéria-prima na produção do biocombustível pois seu óleo apresenta baixa viscosidade, o que melhora o desempenho do motor.

O rendimento do biodiesel por hectare é de aproximadamente 280 litros, inferior a outras culturas, como soja e canola. No entanto, tem como vantagem melhor estabilidade química quando comparado ao óleo de soja e ao de girassol, o que reduz a possibilidade de eventuais degradações e formação de resíduos sólidos e ainda tem como vantagem sua utilização alternativa a óleos vegetais, considerados commodities da indústria alimentícia (EMBRAPA, 2015).

A Figura 3 representa as sementes de nabo forrageiro, utilizadas na produção de biodiesel e cuja torta prensada é utilizada como matéria prima deste estudo.



Figura 3: Sementes de nabo forrageiro (Fotografado pela autora)

O teor de óleo presente nos grãos varia de 27% a 42%, com uma média de 35% e a produtividade do óleo está em torno de 150 kg/ha a 550 kg/ha (EMBRAPA, 2015). Isso significa que o óleo de nabo forrageiro possui rendimento semelhante ao óleo de soja (em torno de 400 kg/ha) e ainda apresenta algumas vantagens como curto período para colheita (150 a 200 dias), baixo custo de produção e fácil extração de óleo através de prensagem a frio das sementes sendo relatado até 77% de rendimento na extração de óleo (DEMIRBAS, 2009, ABDALA *et al.*, 2008 e SOUZA *et al.*, 2009), que também pode ser extraído por solvente, o que reduz o custo em 10% em relação a prensagem (EMBRAPA, 2015).

Na área experimental da Fundação Chapadão, a produtividade média de nabo forrageiro chegou a 500 kg por hectare. O óleo desta semente já é utilizado em algumas usinas de biodiesel do país: Sominas, Bionorte, Renobrás/Biobrás, Proebio e RioBiodiesel. Sua torta vem sendo explorada também na produção de etanol de segunda geração (SANTOS *et al.*, 2010).

Tendo em vista as características do nabo forrageiro e as vantagens que sua semente proporciona na produção do biodiesel, citadas acima, este trabalho visa aproveitar o resíduo da extração do óleo (torta prensada das sementes de *Raphanus Sativus*), agregando valor ao processo e tornando-o mais sustentável.

2.4 Contaminação de recursos hídricos por corantes

A origem dos corantes têxteis é incerta, mas há indicações de seu uso pelo homem desde os primórdios das civilizações. No Egito, muitos dos tecidos encontrados em múmias eram coloridos. No Brasil, desde seu descobrimento, sua história tem estado relacionada à produção de corantes. A começar pelo seu nome, uma vez que este é proveniente da madeira “Pau Brasil”, do qual era extraído um pigmento capaz de tingir tecidos com cores fortes, como vermelho, rosa ou marrom (DALLAGO *et al.*, 2005).

Atualmente, corantes sintéticos tem sido largamente aplicados em diversos campos da tecnologia, incluindo indústrias de tecidos, tingimento de couro, produção de papel, tecnologia de alimentos, células foto eletroquímicas e também em produtos de coloração de cabelos. A quantidade de corantes sintéticos produzidos mundialmente é estimada em mais de 10.000 toneladas por ano. Devido a produção de corantes sintéticos em larga escala e a sua vasta aplicabilidade, eles podem causar poluição ambiental considerável e, portanto, representam sério risco à saúde pública (FORGACS *et al.*, 2004).

Os efluentes descartados pelas indústrias têxteis causam sérios problemas para o ambiente devido à presença de uma ampla variedade de contaminantes tais como ácidos, bases, sólidos dissolvidos e corantes. Dentre todos estes contaminantes o corante é provavelmente o mais indesejável por se tratar de uma substância tóxica e tende a ser estável por longos períodos de tempo (GUPTA *et al.*, 2004).

Os corantes de origem sintética possuem estrutura aromática complexa, o que os torna mais estáveis e resistentes em presença de luz, calor e agentes oxidantes. São, em geral, biologicamente não degradáveis (WANG *et al.*, 2010).

Mudanças na coloração resultantes da presença destes corantes interferem na penetração da luz solar em ambientes aquáticos e reduzem os níveis de fotossíntese, inibindo, desta forma, o crescimento da biota aquática e a solubilidade de gases nos corpos aquáticos. Além disso, descargas diretas de corantes sintéticos em águas residuais urbanas em ambientes naturais podem ocasionar a formação de produtos cancerígenos (GARG *et al.*, 2004).

Capítulo I: Revisão Bibliográfica

Devido a sua importância comercial e social, o impacto e a toxicidade dos principais corantes liberados no ambiente tem sido amplamente estudados. O azul de metileno (MB), objeto deste estudo, é mais comumente utilizado em algodão, madeira e seda. É um corante catiônico cuja molécula está representada na Figura 4.

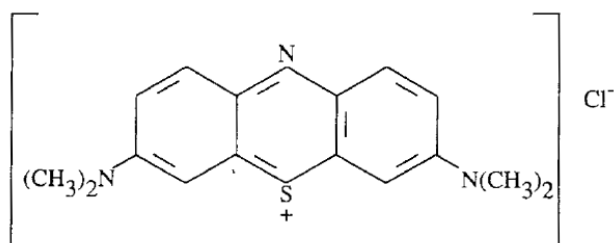


Figura 4: Estrutura molecular do corante azul de metileno

Este corante causa a sensação de queimação nos olhos e eventualmente resulta em danos permanentes. A ingestão do azul de metileno causa sensação de queimação e pode causar náusea, vômito, sudorese profunda, confusão mental, e metemoglobinemia (oxidação da hemoglobina, que deixa de se ligar ao oxigênio). A inalação, por sua vez, pode causar respiração irregular e rápida após curto período de tempo (AHMAD *et al.*, 2009).

2.5 Tratamento de soluções contaminadas por corantes

Diversos métodos tem sido testados para remover a coloração de efluentes industriais com objetivo de reduzir o impacto ambiental; alguns exemplos são adsorção em matrizes orgânicas ou inorgânicas, descoloração via processos de foto catálise ou foto oxidação, degradação microbiana, oxidação química, ozonização e coagulação (GUPTA *et al.*, 2004; SUN and YANG, 2003).

A adsorção é um dos processos mais eficientes utilizados para remoção de corantes. Um dos adsorventes mais populares é o carvão ativado, que apresenta alta eficiência devido a sua grande área superficial, estrutura microporosa e alta capacidade de adsorção. No entanto, a utilização em larga escala do carvão ativado como adsorvente eleva consideravelmente o custo geral do processo tornando-o economicamente inviável. Obviamente, as despesas adicionais oriundas da utilização de métodos de

adsorção para remover corantes de efluentes podem ser reduzidas se o adsorvente utilizado for de baixo custo (FORGACS *et al.*, 2004; LATA *et al.*, 2008).

Além disso, a adsorção tem apresentado desempenho superior quando comparada à outras técnicas para tratamento de águas residuárias em termos de capacidade para adsorção efetiva de uma ampla gama de adsorvatos (substâncias a serem removidas no processo adsorptivo) e também pela simplicidade de seu design. A remoção da cor de águas industriais residuárias por adsorção é de grande importância devido a estabilidade química e biológica dos corantes aos tratamentos convencionais e à crescente necessidade de tratamentos de alta qualidade (BASAR, 2006). Entretanto, os carvões ativados comerciais ainda são considerados caros por muitos países devido ao uso de matérias-primas não renováveis e custosas, como por exemplo carvões de origem fóssil, que não podem ser usados em aplicações com controle de poluição (ATTIA *et al.*, 2008, MARTIN *et al.*, 2003). Portanto, nos últimos anos, tem-se notado crescente interesse em utilizar materiais precursores renováveis e de baixo custo, que são, em sua maioria, subprodutos da indústria e da agricultura, tais como serragem de madeira (KALAVATHY *et al.*, 2005), flor masculina de coqueiro (SENTHILKUMAAR *et al.*, 2006), casca de damasco (KARAGOZOGLU *et al.*, 2007), sabugo de milho (KUMAR *et al.*, 2005), bambu (HAMEED *et al.*, 2007), óleo da fibra de palma (TAN *et al.*, 2007) e nabo forrageiro (RIBEIRO, 2012).

A síntese empregada para produção do material adsorvente é definida pelos tipos de grupos funcionais presentes na superfície do sólido e também pelas características do poluente a ser removido da água residual. Outro ponto importante é o custo da matéria-prima sólida e dos reagentes químicos utilizados para síntese do adsorvente. Para que um novo adsorvente seja considerado uma alternativa interessante para substituição dos utilizados recentemente, ele deve oferecer as vantagens de possuir baixo custo e apresentar boa eficiência na remoção de poluentes de águas residuais. Além disso, o conceito de 'química verde' sugere que tanto a matéria-prima quanto os reagentes químicos sejam recicláveis (GURGEL *et al.*, 2008, KARNITZ *et al.*, 2009; GUSMÃO *et al.*, 2012).

Em estudo feito por Wang *et al.* (2010), preparou-se carvão ativado a partir do caule de um vegetal conhecido por *Polygonum orientale* Linn via ativação com ácido

fosfórico com objetivo de remover os corantes verde de malaquita (MG) e rodamina B (RB). Foram estudados efeitos de parâmetros experimentais tais como concentração inicial, tempo de contato, pH, força iônica e da temperatura sobre a adsorção. O mecanismo que melhor descreveu o processo de adsorção foi o modelo de difusão intrapartícula. Os dados de equilíbrio de adsorção, por sua vez, foram bem descritos pelo modelo de Langmuir. Estudo termodinâmicos mostraram que a adsorção foi espontânea e as capacidades de adsorção obtidas para MG e RB, respectivamente, foram de 480 e 556 mg/g, a 298K.

Em estudo realizado por França et al. (2009), foi avaliado o potencial da utilização de borra de café como adsorvente na remoção de azul de metileno de soluções aquosas. O estudo do equilíbrio da adsorção foi realizado pelos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Tempkin aos dados experimentais. Os dados do equilíbrio de adsorção demonstraram que a adsorção foi favorável e que foram melhor descritos pelo modelo de isoterma de Tempkin. A influência da variação do pH (3 a 11) e da dosagem do adsorvente (0,5 a 15 g.L⁻¹) na eficiência da adsorção foi avaliada. Concluiu-se que a variação do pH da solução inicial não apresentou efeito significativo na capacidade de adsorção do azul de metileno. Por outro lado, a eficiência da remoção do azul de metileno aumentou com o aumento da concentração do adsorvente. Com base nos resultados, os autores concluíram que a borra de café apresenta alto potencial como adsorvente alternativo de baixo custo e fácil disponibilidade a ser utilizado na remoção de corantes catiônicos em tratamentos de águas residuárias.

Em estudo feito por Gusmão et al. (2013), a adsorção de corantes catiônicos por bagaço de cana de açúcar modificado com EDTA dianidro foi examinada usando azul de metileno (MB) e violeta genciana (GV) em soluções aquosas individuais. A capacidade do adsorvente em remover corantes foi avaliada em diferentes tempos de contato, valores de pH e concentrações iniciais de corante. De acordo com os resultados obtidos, o processo de adsorção pôde ser descrito pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. As isotermas de adsorção, por sua vez, foram bem ajustadas pelo modelo de Langmuir. As capacidades máximas de adsorção obtidas para MB e GV foram, respectivamente, 202,43 e 327,83 mg/g.

A torta da semente prensada de nabo forrageiro é uma excelente matéria prima para produção de adsorventes pois apresenta baixo custo em comparação com polpa de celulose, resinas epóxi, quitosana e polímeros sintéticos. Além disso, a crescente produção de biodiesel e o estudo de novas oleaginosas potenciais para fornecimento do óleo para sua reação de síntese tem aumentado em países como o Brasil, e, como consequência, a produção de torta prensada de nabo forrageiro tem aumentado.

2.6 Adsorção

Descreve-se por adsorção o fenômeno de interface no qual moléculas de uma fase fluida (adsorvato), gás ou líquido, tendem a aderir em uma superfície sólida (adsorvente). A transferência de massa entre a fase fluida e a superfície sólida é fortemente influenciada pela estrutura do meio poroso e pela estrutura das moléculas da fase fluida (SHWANKE, 2003). O processo inverso, no qual ocorre remoção das moléculas a partir da superfície, é denominado dessorção (MASEL, 1996).

A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Em escala industrial, o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for essa superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006). Vale ainda ressaltar que estudos têm demonstrado que sólidos pouco porosos podem ser utilizados como adsorventes, caso haja afinidade entre os grupos químicos presentes na superfície do material e o adsorvato (OLIVEIRA *et al.*, 2008; OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

No processo adsorativo sólido-líquido pode ocorrer transferência de um ou mais adsorvatos da fase fluida para a superfície da fase sólida (adsorvente) (NETZ & ORTEGA, 2008). Na superfície do adsorvente, o adsorvato difunde-se pelos poros até alcançar os sítios ativos onde é adsorvido. O mecanismo de adsorção está apresentado na Figura 5.

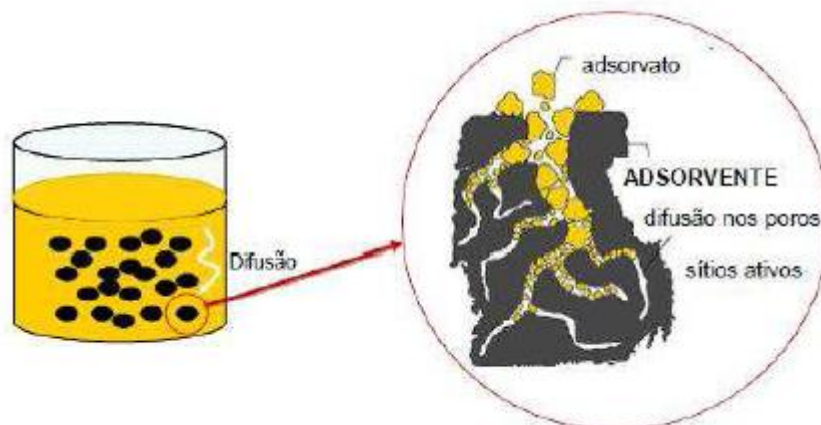


Figura 5: Esquema do processo adsorptivo sólido-líquido (CALVETE,2011)

O fenômeno da adsorção pode ocorrer de duas formas, sendo elas a adsorção química e a física. A diferença entre esses processos está explicada nos itens seguintes.

2.6.1 Adsorção física

A adsorção física, também conhecida por fissorção, é um mecanismo não específico, rápido e reversível. Nela, o adsorvato encontra-se ligado à superfície somente por forças de Van der Waals e eletrostáticas (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). As contribuições de van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como zeólitas que possuem estrutura iônica (ROMAO *et al.*, 2003).

Por se tratar de um processo reversível, a substância adsorvida pode ser recuperada por dessorção e o adsorvente pode ser reutilizado (TREYBAL, 1968; SUZUK,1990).

Conforme discutido por Brandão (2006), as forças que originam a adsorção física podem ser classificadas da seguinte forma:

- forças eletrostáticas entre partículas carregadas (íons) e entre dipolos permanentes, quadrupolos e multipolos superiores;
- forças de indução entre um dipolo permanente (ou quadrupolo) e um dipolo induzido;
- forças de atração (também chamadas de forças de dispersão) e
- forças de repulsão de curto alcance.

A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e do composto a ser adsorvido. O caráter não polar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão (por exemplo: oxidação), desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorvato (YANGYIN *et al.* 2007).

2.6.2 Adsorção química

A quimiossorção, ou adsorção química, ocorre por interações químicas entre o adsorvente e a substância adsorvida. A força das ligações químicas varia consideravelmente de acordo com os compostos químicos envolvidos no processo, mas essa força de ligação é geralmente muito maior do que a encontrada na adsorção física. Este processo é frequentemente irreversível e, na dessorção, a substância original é frequentemente encontrada com algumas alterações químicas (TREYBAL, 1968; SUZUK, 1990).

Na adsorção química ocorre a transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, resultando na formação de pelo menos um novo componente químico. Neste caso, as forças envolvidas são forças químicas específicas para a associação e formação de complexo, para a formação de ligações químicas livres, para as quais a ponte de hidrogênio seja talvez o melhor exemplo (BRANDÃO, 2006).

Além das anteriormente citadas, há outras diferenças entre os processos de fissorção e quimiossorção, sintetizadas na Tabela 2.

Capítulo I: Revisão Bibliográfica

Tabela 2: Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças intermoleculares	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção: 2-6 kcal/mol	Calor de adsorção: 10-200 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento à temperatura acima da adsorção
Só acontece abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Rápida ou instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

2.7 Fatores que influenciam no processo de adsorção

A eficiência da adsorção de um dado soluto depende de vários fatores os quais incluem: natureza do adsorvente, natureza do adsorvato e as condições de adsorção (SALAME & BAANDORZ, 2003; ANIA *et al.*, 2002).

As características dos adsorventes são:

- área superficial;
- distribuição do tamanho dos poros;
- conteúdo de cinzas;
- densidade;

Capítulo I: Revisão Bibliográfica

- tipo de grupos funcionais presentes na superfície.

A natureza do adsorvato depende de fatores tais como:

- polaridade;
- hidrofobicidade;
- tamanho da molécula;
- solubilidade (grupos polares, em geral, diminuem a adsorção);
- acidez ou basicidade (determinado pela natureza dos grupos funcionais presentes (SALAME & BAANDORZ, 2003)).

As condições de adsorção incluem:

- temperatura;
- dosagem de adsorvente: influencia na quantidade de sítios funcionais disponíveis (RIBEIRO, 2012);
- pH do meio: a variação deste parâmetro pode promover adsorção preferencial de grupos catiônicos ou aniônicos;
- tempo de contato: a adsorção é máxima quando o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente é suficiente para se atingir o equilíbrio, quando a concentração do adsorvato em solução torna-se constante.
- polaridade do solvente, quando aplicável;
- velocidade de agitação: dispersão de partículas homogêneas;
- relação sólido/líquido: quanto mais alta, maior a taxa de adsorção;
- tamanho das partículas de adsorvente: menores tamanhos de partículas oferecem maior superfície de contato entre adsorvente e adsorvato, o que pode propiciar uma maior adsorção para certos tipos de materiais (RIBEIRO, 2012);

- concentração inicial de adsorvato: a taxa de adsorção é proporcional à concentração inicial usada (até certo ponto) porque modifica o coeficiente de difusão. A diferença de concentração entre a quantidade de adsorvato em solução e a presente na superfície do adsorvente gera uma força motriz que impulsiona a difusão do adsorvato pelos poros do adsorvente até os sítios de adsorção (RIBEIRO, 2012);
- ionização: geralmente adversa à adsorção por sólidos hidrofóbicos. Materiais altamente ionizados são fracamente adsorvidos, baixos pHs favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que pHs altos favorecem a adsorção de bases orgânicas; e
- presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção.

A matéria mineral (cinzas) do adsorvente tem, por regra geral, um efeito deletério sobre o processo de adsorção, uma vez que pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorvato (CASTILLA, 2004). Grupos constituintes ou impurezas da superfície do carvão também podem limitar a adsorção, podendo repelir as moléculas do adsorvato.

De uma forma geral, o principal requisito para um processo econômico de separação é um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade de adsorção e extensa vida útil. A maioria dos processos de adsorção depende da seletividade e do equilíbrio (SUZUK, 1990; DO, 1998). Os sistemas de adsorção podem ser projetados a partir de dados como, por exemplo, da isoterma e da cinética de adsorção de um determinado processo. Tais informações possibilitam prever como o adsorvato irá interagir com o adsorvente e ainda a taxa de remoção do adsorvato de soluções aquosas (ALVES, 2012).

2.8 Equilíbrio de adsorção

Quando um fluido com certa composição química entra em contato com um sólido adsorvente, ocorre a adsorção na superfície do mesmo, de uma ou mais espécies

químicas denominadas adsorvatos, e, após um tempo suficientemente longo, o equilíbrio entre os dois meios é atingido (SUZUK, 1990; SHWANKE, 2003).

Compreender os dados de equilíbrio é essencial para análises e projetos de processos adsorptivos e ajuda no melhor entendimento do processo. Os dados de equilíbrio demonstram os fundamentos físico-químicos e, desta maneira, pode ser avaliada a aplicabilidade do processo de adsorção como uma operação unitária (KUMAR *et al.*, 2005).

Em alguns sistemas, pode-se traçar uma curva de concentração do soluto em função da fase fluida e, uma vez que esses processos ocorrem à temperatura constante, as curvas obtidas são denominadas isotermas de adsorção. Estas denotam a eficiência da adsorção e, a partir de uma isoterma, pode-se, por exemplo, prever a quantidade de carvão necessária para a retirada total ou parcial do adsorvato de um meio (CUSSLER, 2009).

Sendo assim, uma das características mais importantes que deve ser avaliada em materiais adsorventes, é a capacidade deste em acumular substâncias na sua superfície. Esse poder adsorptivo pode ser expresso através da quantidade de substância adsorvida por massa de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorvato (C_e) em solução (LETTERMAN, 1999; OSCIK, 1982).

Deste modo, diversos modelos de equilíbrio, especialmente os multicomponentes, têm sido desenvolvidos no decorrer dos anos. Alguns destes têm ganhado mais importância devido à sua simplicidade e, em alguns casos, à sua aplicabilidade (MALEK & FORROQ, 1996).

Para avaliar quantitativamente a adsorção através das isotermas basta fazer um simples procedimento experimental. Coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações com massa fixa do adsorvente até atingir o equilíbrio. Através das leituras em espectrofotômetro das alíquotas das soluções, tomadas de tempos em tempos, pode-se obter a concentração em solução (C , em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (q , em mg/g). Os gráficos traçados quando o equilíbrio é estabelecido são as isotermas e

podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informação importante sobre o processo de adsorção (PERRY & GREEN, 1998).

A Figura 6 representa alguns traços típicos de isotermas. Pode-se dizer que quando a isoterma é linear, passando pela origem, a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas com a concavidade para baixo são ditas favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. O caso limite de uma isoterma favorável é a isoterma irreversível, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração do adsorvato. Uma isoterma com a concavidade para cima é denominada desfavorável e é uma forma rara de ser encontrada (DO, 1998).

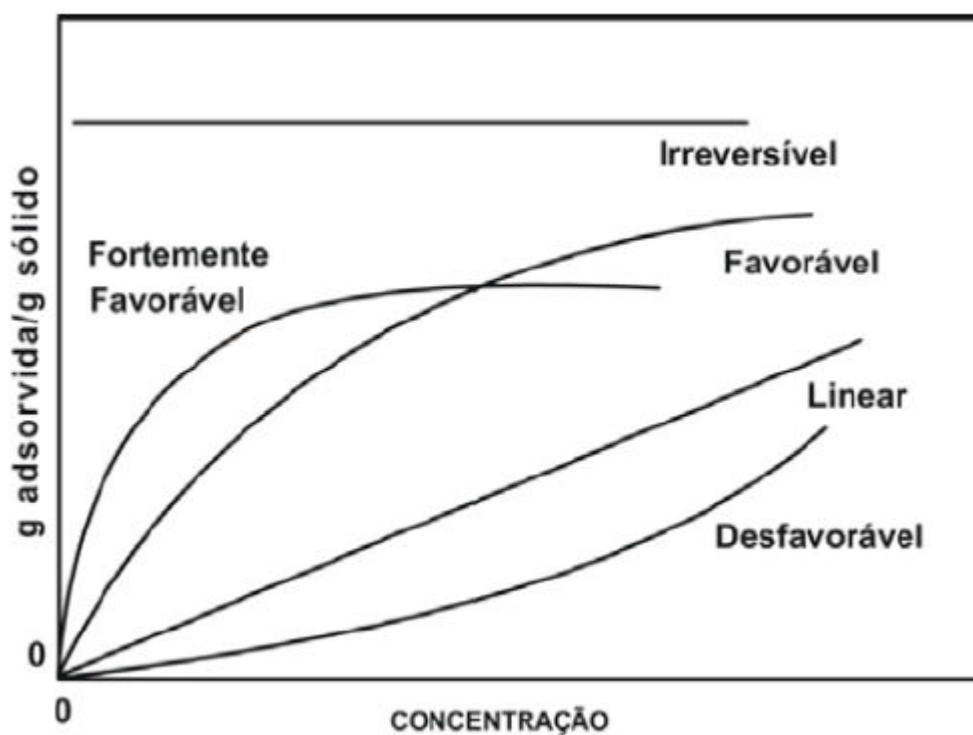


Figura 6: Diferentes isotermas de adsorção (DO, 1998)

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente (q_t) obtida em reatores do tipo batelada é chamada capacidade de adsorção e pode ser calculada de acordo com a seguinte relação (ALVES, 2012):

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

Em que:

C_0 = concentração inicial do adsorvato (mg/L);

C = concentração final do adsorvato ou no tempo t (mg/L);

V = volume da batelada (L);

m = massa do material adsorvente (g).

A capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser estimada a partir das isotermas de adsorção no equilíbrio através de cálculos de parâmetros e comparações quantitativas do comportamento para diferentes sistemas ou para condições variadas em um sistema (RIBEIRO, 2012). Além disso, é também uma poderosa ferramenta para uma avaliação teórica e interpretação de parâmetros termodinâmicos, tal como o calor de adsorção. Não importa quantos componentes estão presentes no sistema. O equilíbrio de adsorção de componentes puros é um fator essencial para o entendimento de como os adsorvatos interagem com os adsorventes. As isotermas constituem a primeira informação experimental, que é geralmente usada como uma janela para discriminar entre diferentes carvões ativados e diferentes parâmetros, o mais apropriado para uma determinada aplicação, além de possibilitar otimização dos procedimentos operacionais (DO, 1998; MORENO-CASTILLA, 2004; ALLEN *et al.*, 2004; ZAFAR *et al.*, 2006).

As isotermas de Freundlich, Langmuir e Temkin são comumente aplicadas aos estudos de adsorção. Estes modelos predizem a capacidade adsorvativa de uma determinada espécie por um determinado adsorvente. Uma modelagem adequada permite a implantação de projetos otimizados para aplicação de um adsorvente.

2.8.1 Isotherma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um modelo clássico e largamente empregado em estudos de adsorção. Neste modelo considera-se que os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número definido de sítios disponíveis em uma superfície

homogênea. Os sítios são energeticamente equivalentes, podem reter uma única espécie e não há interação entre duas espécies adsorvidas, sendo a adsorção limitada a uma monocamada (KRATOCHVIL & VOLESKY, 1998).

A capacidade de adsorção estimada pela isoterma de Langmuir é dada pela equação geral:

$$q_e = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (2)$$

que pode ser expressa na forma linearizada:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \times \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

Em que:

- q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida ($\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$);
- C_{eq} é a concentração no equilíbrio na fase líquida (mg/L) e
- q_m é um parâmetro de Langmuir que representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada ($\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$).

A constante b também é um parâmetro de Langmuir, que está relacionado com a constante de equilíbrio de Langmuir, K_L , dada pela expressão (5):

$$K_L = q_m \times b \quad (4)$$

Os valores de K_L e q_m podem ser determinados a partir dos dados experimentais ao fazer ajuste linear da curva $1/C_e$ em função de $1/q_e$, pois a inclinação da reta é igual a $1/(b \cdot q_m)$ e a interseção no eixo das ordenadas é igual a $1/q_m$.

2.8.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich supõe que adsorções infinitas podem ocorrer. Descreve condições de equilíbrio em sítios heterogêneos, com diferentes energias de adsorção

e com a possibilidade de adsorção em multicamada. Esta equação é bem empregada quando se trabalha com dados experimentais, em uma escala limitada de concentrações (SUZUK, 1990; DO, 1998; LIU *et al.*, 2006; SOTO *et al.*, 2008).

A isoterma de Freundlich não prevê a saturação da superfície. É um modelo alternativo ao proposto por Langmuir (TAVARES *et al.*, 2003). O modelo considera o sólido heterogêneo e distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. É possível interpretar a isoterma teoricamente em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo de isoterma é aplicado somente abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação) a partir da qual ocorre a condensação ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é mais significativo (SUZUK, 1990). O modelo é dado pela expressão:

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Que pode, ainda, ser expresso na forma linearizada:

$$\ln q_e = \ln(k) + n \times \ln(C_{eq}) \quad (6)$$

Em que:

- q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida (mg/g de adsorvente),
- K é a constante de Freundlich $(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$
- C_e é a concentração de equilíbrio (mg/L).

Os parâmetros empíricos de Freundlich são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. O expoente “n” fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de “n” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favorável (LATINI, 2006). Tais parâmetros foram calculados plotando-se a curva de $\ln(C_{eq})$ por $\ln(q_e)$ e

obtendo ajuste linear em que o coeficiente angular e o intercepto correspondiam, respectivamente, a 'n' e a $\ln(k)$.

2.8.3 Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin considera que o calor de adsorção de todas as moléculas presentes na camada diminui linearmente com a sua cobertura devido às interações adsorvente-adsorvato, e que a adsorção é caracterizada pela distribuição uniforme de sítios de energia de ligação, até uma energia máxima de ligação (MANE *et al.*, 2007; HAMDAOUI *et al.*, 2008).

O potencial adsorptivo pode ser avaliado através da isoterma de Temkin, que assume uma queda linear no calor de adsorção em vez de logarítmica, como está implícito na equação de Freundlich, e pode ser aplicada de acordo com a equação 7:

$$q_e = a_T (\ln K_T C_e) \quad (7)$$

As constantes da isoterma K_T e a_T podem ser obtidas a partir do ajuste linear da curva q_e versus $\ln(C_e)$. K_T é a constante da ligação de equilíbrio ($L \cdot mg^{-1}$) correspondendo a energia máxima de ligação. A constante a_T está relacionada com o calor de adsorção. Se a_T aumenta com o aumento da temperatura o processo é endotérmico (MALKOC & NUHOGLU, 2007; MANE *et al.*, 2007).

2.9 Cinética de adsorção

O termo cinética, em seu sentido literal, trata das mudanças nas propriedades químicas ou físicas do processo com o tempo (ALVES, 2012).

O estudo da cinética de adsorção avalia a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma porção interna ou externa do sólido adsorvente. A princípio, este mecanismo ocorre em três etapas principais: (i) difusão do adsorvato até a superfície externa do adsorvente, (ii) difusão intraparticular, isto é, a transferência do adsorvato da superfície aos sítios ativos no interior das partículas, e (iii) interação química ou adsorção propriamente dita sobre os sítios ativos, através de

diversos mecanismos como quelação, troca-iônica ou complexação (JEON C. & HOLL W. H.,2003).

A análise da cinética de adsorção é utilizada para projetar modelos eficazes e rápidos de adsorção, investigando a influência do tempo de contato, da massa do adsorvente, do pH da solução e da temperatura na taxa de adsorção (KUMAR *et al.*, 2005; MITTAL, 2006).

Vários modelos difusivos têm sido propostos objetivando determinar qual destas etapas controla o mecanismo de adsorção (LAGERGREN, 1898; HO & MCKAY, 1998; HO & MCKAY, 1999; HO & MCKAY, 2000; WEBER & MORRIS, 1963).

Para casos em que as concentrações iniciais do soluto a ser adsorvido são muito baixas, as leis de velocidade de reação de primeira e segunda ordens são limitadas (AZIZIAN, 2004). Contudo, surgiram adaptações destes modelos para que os processos antes limitados pudessem ser estudados. Os modelos empregados com maior frequência para estabelecer a ordem do processo são os de pseudo primeira-ordem, de pseudo segunda-ordem (ONAL, 2006) e de difusão intrapartícula (WEBER & MORRIS,1963).

2.9.1 Modelo de pseudo primeira-ordem

A modelagem via utilização do modelo irreversível de primeira ordem de LAGERGREN (1898), baseada na capacidade dos sólidos, é comumente expressa pela equação 8:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Ao solucionar essa equação diferencial aplicando-se as condições de contorno (t=0 a t=t e q=0 a q=q), obtém-se a forma integrada da equação:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1.t \quad (9)$$

Isolando o q_t , tem-se a equação utilizada para o ajuste:

$$q_t = - \exp(-K_1.t).q_e + q_e \quad (10)$$

Em que:

- q_t (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção no tempo t ,
- q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g) e
- K_1 é a constante de equilíbrio do modelo irreversível de primeira ordem (h^{-1}).

Em muitos casos, a equação de Lagergren não se ajusta bem para toda faixa de tempo de contato, pois é aplicável apenas para estágios iniciais da adsorção (CHAIRAT *et al.*, 2008; BANAT *et al.*, 2007;).

2.9.2 Modelo de pseudo segunda-ordem

O modelo de pseudo segunda-ordem (HO & MCKAY, 1999) baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente. Esse modelo prediz o comportamento sobre toda a faixa do estudo, e indica que o processo de adsorção é de natureza química e taxa controlada (CHAIRAT *et al.*, 2008; BANAT *et al.*, 2007). Esse modelo pode ser expresso de acordo com a equação 11:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

em que k_2 é a constante da velocidade de segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Integrando a equação 11 e aplicando as condições de contorno: $q_t = 0$ a q_t , $t = 0$ a t , obtém-se a equação 12.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (12)$$

Linearizando a equação 12, tem-se a equação 13.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

Isolando o q_t , tem-se a equação utilizada para o ajuste:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (14)$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser determinados pelo intercepto e pela inclinação da reta, respectivamente. Contrariamente ao Lagergren, modelo de primeira ordem, o modelo de pseudo segunda ordem prediz o comportamento de sorção durante todo o tempo do processo (HO, 2006).

2.9.3 Modelo de difusão intra-partícula

Dados da cinética de adsorção podem ser tratados para determinar se a difusão intrapartícula é a taxa de limitação e também para encontrar o parâmetro de difusão intrapartícula (K_i). O modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber & Morris (1963) é caracterizado pela relação entre a sorção e a raiz quadrada do tempo, de acordo com a seguinte equação:

$$K_i = q_t t^{0,5} \quad (15)$$

Isolando-se o q_t , tem-se a equação para ajuste:

$$q_t = K_i t^{0,5} \quad (16)$$

O valor de K_i pode ser obtido pela inclinação da reta de q_t (mg/g) *versus* $t^{0,5}$.

Anteriormente, vários pesquisadores mostraram que, se esse gráfico representa multilinearidade na sua forma, tal comportamento caracteriza duas ou mais etapas envolvidas na sorção global do processo (VADIVELAN & KUMAR, 2005). Na verdade, os gráficos são de tipo geral, isto é curvo na porção inicial e linear na final. A porção inicial curva, talvez possa ser atribuída ao efeito de difusão na camada limite, enquanto a porção final linear pode ser devido ao efeito de difusão intrapartícula (CRANK, 1965).

Portanto, a inclinação da reta dessa porção linear é definida como um parâmetro (K_i), que é característico da taxa de adsorção nessa região, onde a difusão intrapartícula representa um fator limitante no processo (MOHAN *et al.*, 2002).

2.10 Carvão ativado

Carvões ativados são adsorventes carbonáceos porosos conhecidos pela humanidade há milhares de anos. Existem registros do uso de carvão vegetal, como adsorvente, em determinadas práticas médicas, em papiros egípcios que datam de 1550 a.C. A primeira aplicação industrial de carvão ativado ocorreu em 1794, na Inglaterra, utilizado como um agente descolorante na indústria açucareira. Esta aplicação permaneceu em segredo durante 18 anos, até que em 1812 veio a primeira patente. Mas o grande impulso recebido pela indústria de carvão ativado ocorreu em função da Primeira Guerra Mundial. Nesse período houve uma necessidade crescente de carvão ativado para ser utilizado em máscaras contra gases tóxicos. Após a guerra, o desenvolvimento de novos carvões continuou crescendo principalmente devido à tomada de consciência da população mundial em relação ao controle da poluição (MENÉDEZ, 2012).

Carvões ativados apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, obtidos através dos processos de queima e ativação, empregados estritamente para fins de adsorção (OLIVEIRA & FRANCA, 2011). No campo medicinal, são utilizados no tratamento de envenenamentos e overdoses, prevenindo a absorção do veneno pelo sistema gastrointestinal; purificação de gases através da remoção de vapores de óleo, odores e hidrocarbonetos; descoloração de soluções; extração de metais; captura de compostos orgânicos voláteis de tintas; tratamento de águas como remediação de solos e filtração de água para fins potáveis (MURANAKA, 2010).

Em relação ao tratamento de águas residuárias, a adsorção por carvão ativado é utilizada quando o efluente não é biodegradável ou quando contém compostos orgânicos tóxicos susceptíveis a impedir a depuração biológica (MURANAKA, 2010). Esse tipo de carvão apresenta uma alta superfície *interna* (entre 500 e 1500 m²/g) e apresenta uma grande variedade de grupos funcionais em sua superfície, o que o torna ideal para adsorção (GUILARDUCI *et al.*, 2006). É basicamente estruturado em uma base de carbono na estrutura de grafite na qual os vértices e as bordas podem acomodar vários elementos, como o oxigênio, nitrogênio, hidrogênio (JUANG *et al.*, 2002).

O carvão ativado apresenta superfícies heterogêneas. A heterogeneidade das superfícies advém de duas fontes, a geométrica e a química, e contribuem para as propriedades de sorção do carvão ativado. A heterogeneidade geométrica resulta das diferenças de tamanho e formato dos poros e rachaduras. A heterogeneidade química, por sua vez, está relacionada com grupos funcionais diferentes, principalmente grupos de oxigênio localizados nas extremidades da base de carbono na estrutura de grafite (DABROWSKI *et al.*, 2005).

Na maioria dos casos, os carvões ativados são preparados através do tratamento com gases oxidantes de precursores carbonizados, ou por carbonização de materiais carbonosos, misturados com produtos químicos desidratantes, em condições adequadas para desenvolver porosidade (RODRIGUEZ-REINOSO, 2005).

A adsorção com carvão ativado é um dos mais efetivos e confiáveis métodos de tratamentos físico-químicos. No entanto, os carvões ativados comerciais são de origem mineral ou derivados da madeira e são, portanto, considerados caros. Há uma necessidade de produzir carvões eficientes e de baixo custo para controle da poluição da água. Uma ampla variedade de materiais de baixo custo tem sido explorada para remoção de corantes de soluções aquosas, incluindo medula de coco (NAMASIVAYAM, 2001), casca de semente de algodão (KIM *ET AL.*, 2003), pó de cana (HO *et al.*, 2005), casca de amendoim (JUMASIAH *ET AL.*, 2005), casca de limão (KUMAR., 2007), fibra de juta (PORKODI & KUMAR, 2007), serragem (BATZIAS & SIDIRAS, 2007), casca de laranja (KUMAR & PORKODI, 2007), fibra do tronco de palma (HAMEED & EL-KHAIARI, 2008), talo e espigas de milho (ŠĆIBAN *et al.*, 2008), dentre outros.

Apesar da multiplicidade de aplicações, os carvões ativados apresentam algumas desvantagens como o alto custo, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente. Outras desvantagens são: a não seletividade (para carvões não ativados, que é o caso mais comum), ineficácia para certos tipos de adsorvatos e alto custo, devido principalmente à regeneração não linear dos carvões saturados que, em geral, decorrem na perda da capacidade de adsorção. Estes aspectos desfavoráveis são as principais razões para conduzir pesquisas sobre a obtenção de carvões ativados a partir de materiais precursores como resíduos agrícolas ricos em

compostos lignocelulósicos e de custo reduzido (SAVOVA *et al.*, 2001; DALLAGO *et al.*, 2005; CRINI, 2006; DIAS *et al.*, 2007).

2.11 Produção de carvão ativado

O processo genérico para produzir carvão ativado é baseado na carbonização e ativação do material carbonáceo original. A ativação pode ser realizada tanto física quanto quimicamente (Martínez *et al.*, 2006). A Figura 7 ilustra as mudanças estruturais em uma partícula de material precursor durante o processo de produção do carvão ativado. É importante ressaltar que a carbonização e ativação podem ocorrer separadamente ou em etapa única.

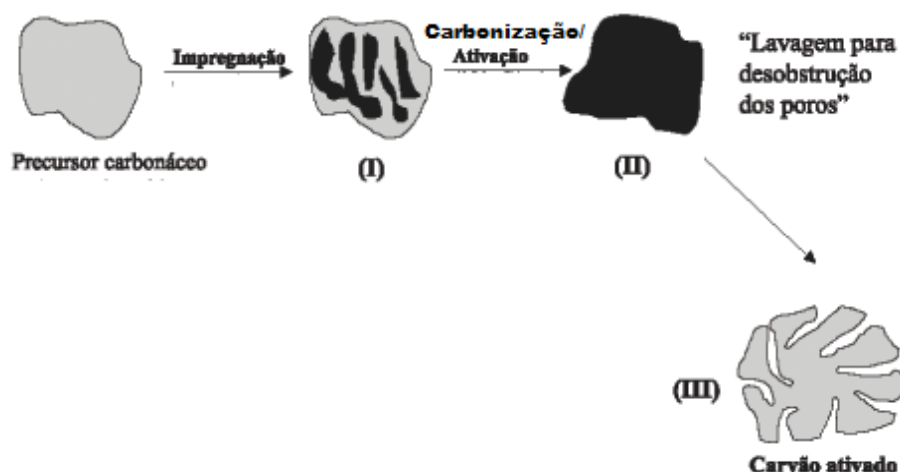


Figura 7: Etapas de preparação do carvão ativado (PEREIRA *et al.*, 2008)

Os carvões ativados podem ser fabricados na forma granular, em pó ou na forma de fibras. O carvão ativado granular (CAG) é considerado o melhor adsorvente para a eliminação de compostos tais como: subprodutos derivados da desinfecção, que incluem os trihalometanos e outros compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural que é a causadora da cor, odor e sabor de muitas das águas naturais. O carvão ativado em pó (CAP) é aplicado com os mesmos propósitos que o carvão ativado granular, apresenta, no entanto, menor granulometria (cerca de 44 μm do pó frente a 0,6-4 mm

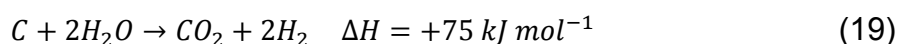
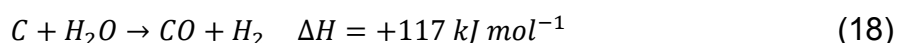
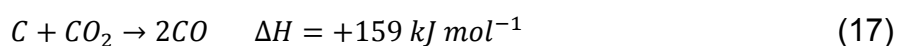
do granular) que permite velocidades de adsorção mais rápidas. São utilizados geralmente como aditivos em batelada, na separação e concentração de produtos em áreas tão diversas como alimentação, produtos farmacêuticos, químicos, petróleo, energia nuclear, e indústrias automotivas. As fibras de carvão ativado (CAF), por sua vez, são materiais caros para serem utilizados em tratamentos de águas residuais, mas apresentam a vantagem de poderem ser facilmente moldados na forma do sistema de adsorção e de produzir uma hidrodinâmica de baixa resistência ao fluxo (CASTILLA, 2004; BANSAL & GOYAL, 2005).

2.11.1 Ativação física

A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H₂O e CO₂ ou mistura de ambos) à temperatura em torno ou acima de 800 °C, pois ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 1073 K a 1273 K.

Durante a ativação, os carbonos desorganizados contidos no material, os mais insaturados, são os primeiros a reagir com os gases do processo de ativação. Um maior desenvolvimento da porosidade depende do mecanismo de remoção de carbono através da formação de sítios ativos, onde o volume dos poros aumenta quanto mais se prolongue a ativação. Essas reações podem se dar tanto com o oxigênio atmosférico, como com o gás carbônico e a molécula de água (WIGMANS, 1989; RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 2005).

As reações do carvão com o oxigênio do ar atmosférico em temperaturas abaixo de 400 °C resultam na quimissorção do O₂ e na formação de carbono superficial oxigenado, já em temperaturas acima de 400 °C ocorre à decomposição dos componentes da superfície e a gaseificação do carvão, como é observado nas equações 17-19 (BANSAL & GOYAL, 2005):



Essas reações são altamente exotérmicas, de difícil controle e ocorrem predominantemente na superfície externa com pouca ou nenhuma formação de microporos. Por isso, o oxigênio não é comumente utilizado como agente ativante.

O dióxido de carbono é preferencialmente utilizado como gás ativante nos processos de ativação física, uma vez que ele pode ser facilmente manuseado e é amplamente disponível em diferentes graus de pureza. Por outro lado, a ativação com vapor de água apresenta a vantagem de ser menos cara do que a ativação com dióxido de carbono. Outra vantagem no emprego desses dois agentes ativantes é devido a maior facilidade de controle durante o processo (MARSH & REINOSO, 2006; IOANNIDOU & ZABANIOTOU, 2007).

De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção de gases; enquanto a ativação química gera carvões com poros maiores, sendo mais apropriados a aplicações de adsorção na fase líquida (SOARES, 2001).

2.11.2 Ativação química

A ativação química dos carvões é feita através da impregnação de materiais lignocelulósicos por um agente ativante seguida de um tratamento térmico. A carbonização e a ativação são realizadas simultaneamente e geralmente a temperaturas mais baixas do que na ativação física (400 °C) (IOANNIDOU & ZABANIOTOU, 2007; GURSES *et al.*, 2006).

A ativação química tem certas vantagens e algumas desvantagens em relação à ativação física. Estas vantagens podem ser descritas sumariamente como: (i) baixas temperaturas para pirólise, (ii) tem maior rendimento do que a ativação física, (iii) permite obter maior área superficial, (iv) possibilita o controle e manutenção de uma melhor distribuição das dimensões dos poros e (v) incorporação de grupos funcionais. A literatura também menciona algumas desvantagens da ativação química como o envolvimento de produtos altamente corrosivos e a necessidade de um passo extra de lavagem do produto final (LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2003).

A estrutura superficial dos carvões ativados sofre influência tanto da natureza do agente químico precursor utilizado como do seu grau de impregnação. Além desses fatores, os gases atmosféricos presentes também irão contribuir para maiores modificações (OLIVEIRA & FRANCA, 2011).

Os agentes químicos mais comumente utilizados na ativação de materiais lignocelulósicos são os agentes de desidratação inorgânicos, como os ácidos (por exemplo, H_3PO_4 e H_2SO_4), cloretos de metais (por exemplo, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ e $CaCl_2$) e hidróxidos de metais (por exemplo, KOH e $NaOH$), sendo o H_3PO_4 , o $ZnCl_2$ e o KOH os mais populares entre eles (OLIVEIRA & FRANCA, 2011). O que estes agentes têm em comum é a capacidade desidratante que influencia na decomposição por pirólise, inibindo a formação de betuminosos no interior dos poros (MANOCHA, 2003).

2.11.3 Carbonização por micro-ondas

A radiação é uma forma de energia que se propaga como uma onda eletromagnética. Dentro do espectro eletromagnético, a radiação de microondas é aquela caracterizada pelo intervalo de frequência entre 300MHz e 300GHz. A radiação por microondas é uma forma de energia que, movendo-se através de objetos, pode sofrer fenômenos de reflexão, transmissão e absorção. As microondas são refletidas por superfícies metálicas e refratadas por materiais dielétricos. Sua propriedade mais importante para a tecnologia de alimentos é a absorção por materiais dielétricos, em forma de calor (ENGELDER & BUFFLER, 1991).

Esse processo de aquecimento representou um grande avanço, principalmente no setor alimentício. Pesquisas em secagem realizadas para diferentes produtos, demonstram que a aplicação de longos tempos de processo e temperaturas elevadas acarreta numa degradação substancial dos alimentos, podendo interferir no sabor, na cor, nos nutrientes, acarretar encolhimento, bem como interferir na capacidade de re-hidratação. A tecnologia de aplicação de microondas ofereceu uma alternativa para os processos de secagem, seja do aspecto de uma melhor eficiência energética comparada à secagem convencional, principalmente no período de taxa decrescente, ou de uma maior conservação na qualidade dos produtos, devido a tempos de processamento mais curtos (MASKAN, 2001).

Capítulo I: Revisão Bibliográfica

Os fornos de micro-ondas comerciais fabricados para uso doméstico ou para laboratórios empregam microondas de 2.450 MHz. A potência que se gera em um forno de microondas do tipo doméstico ou analítico cobre uma faixa de 600 a 700 W, mas alguns equipamentos mais modernos operam com uma potência de até 1.100 W, o que, em outras palavras, significa um fornecimento de até 15.774 cal/min (FILHO, 1999).

A transformação de energia eletromagnética em calor, no interior dos materiais dielétricos, ocorre por um conjunto de mecanismos em escala atômica e molecular, entre os quais sobressaem a condução iônica e a rotação dipolar. Sob a ação de um campo elétrico externo, o dipolo tende a girar, orientando-se na direção do campo. Essa rotação do dipolo encontra resistência, o que resulta em dissipação de energia eletromagnética do campo, sob a forma de calor, com o conseqüente aumento de temperatura, conforme mostrado na Figura 8.

Princípio de ação da Microonda:

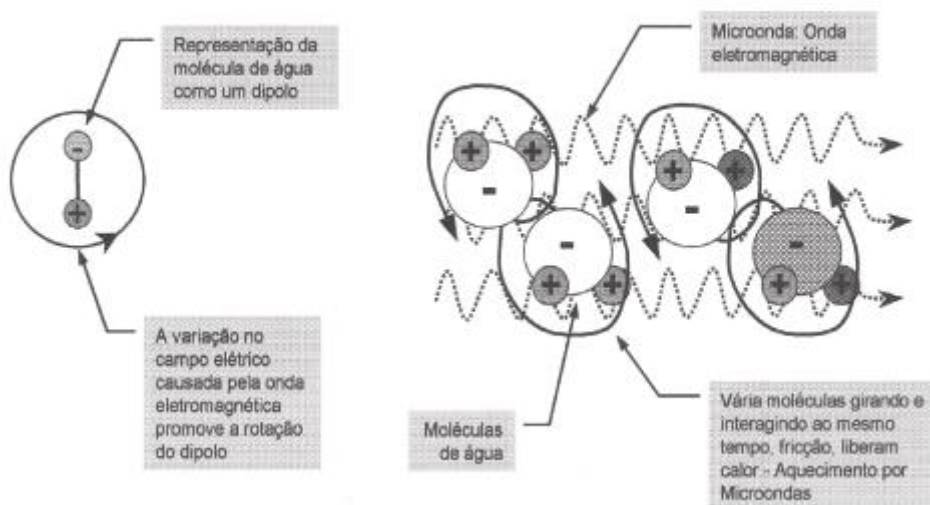


Figura 8: Princípio de ação das micro-ondas (METAXAS & MEREDITH, 1983)

De acordo com a capacidade de dissipação da energia das micro-ondas, os materiais se classificam em condutores, que refletem toda a radiação que incide sobre os mesmos (metais), isolantes, que são transparentes às microondas, ou seja, não interage com essas radiações, e dielétricos, que absorvem a energia das microondas incidentes sobre os mesmos (HAQUE, 1999).

Capítulo I: Revisão Bibliográfica

Apesar da aplicação de micro-ondas apresentar principalmente as vantagens de: penetração instantânea no material e a absorção preferencial pelas moléculas de água, elas apresentam a desvantagem de uma distribuição não homogênea em uma cavidade, que pode gerar problemas de aquecimento não uniforme (NUNES, 2009).

As aplicações tecnicamente possíveis de micro-ondas em eletrotermia industrial são numerosas, sendo que suas principais aplicações são: na indústria de alimentos, secagem de massas alimentícias, desidratação a vácuo, branqueamento, esterilização, pasteurização, cozimento, descongelamento de carnes; na indústria do papel e gráfica, secagem de tintas e revestimentos, secagem de cola; e na indústria química, selagem de plásticos, secagem de produtos em pó, expansão de espumas, reações químicas incentivadas, eliminação de resíduos tóxicos. A energia de microondas vem sendo testada em estudos de torração e secagem, onde os resultados obtidos foram bastante satisfatórios (SENISE, 1985).

Fadini (1998) relata que é possível a torração de cacau por micro-ondas, em menor tempo levando à obtenção de produtos com características sensoriais semelhantes às do produto torrado de forma convencional. Berteli (2005) relatou que o tempo de secagem de macarrão curto seco mediante a combinação de ar quente e microondas foi treze vezes menor quando comparado com o processo convencional de secagem.

Franca *et al.*, 2010 mostraram que a energia de micro-ondas pode ser utilizada também como fonte alternativa de aquecimento para elaboração de carvão ativado. Outros estudos também comprovaram que essa técnica pode ser empregada com sucesso na elaboração de adsorventes alternativos (HIRATA *et al.*, 2002; WAN *et al.*, 2009), provando uma considerável diminuição no tempo de preparo (pirólise) e aumento na capacidade de adsorção.

A carbonização por micro-ondas contribui para simplificar e acelerar o processo, uma vez que o tempo de produção é menor em comparação aos processos convencionais. A maior diferença entre o processo convencional e a carbonização por micro-ondas é a forma como o calor é gerado. No processo convencional, a energia é transferida para o material por condução, convecção e radiação. Por outro lado, a energia das micro-ondas é derivada diretamente do material por interações moleculares com ondas eletromagnéticas. O material é processado rapidamente, com potência seletiva

e conservação de energia. Tais fatores contribuem para a melhora das propriedades do produto final e permitem a síntese de novos materiais que não poderiam ser obtidos por métodos convencionais (YANG *et al.*, 2002).

O uso das micro-ondas no processo de carbonização tem sido muito investigado na última década para diferentes matérias-primas tais como madeira (MIURA *et al.*, 2000, WAN *et al.*, 2009), grama (OROZCO *et al.*, 2007), alguns açúcares como glicose e frutose (QI *et al.*, 2008), palha de milho (WAN *et al.*, 2009) e carvões ativados (DENG *et al.*, 2010; FRANCA *et al.*, 2010, XIN-HUI *et al.*, 2011).

2.12 Propriedades físico-químicas do carvão ativado

A capacidade de adsorção do carvão ativado depende de vários fatores como: área superficial, distribuição do tamanho dos poros e de grupos funcionais contidos na superfície do adsorvente, polaridade, solubilidade e tamanho molecular do adsorvato, pH e presença de outros íons na solução. Muitas vezes a área superficial é um indicador chave do poder adsortivo do carvão ativado. Porém, a funcionalidade da superfície exerce papel dominante em determinar a heterogeneidade da superfície e, portanto, as características adsortivas do carvão (YANG *et al.*, 2004; ATTIA *et al.*, 2008).

A seletividade de adsorção de um carbono se dá tanto pelo efeito de peneira molecular (tamanho e forma de seus poros) como pela composição química da superfície (RODRÍGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998).

2.12.1 Porosidade

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. Carvões porosos são constituídos de seções imperfeitas de camadas gráficas de tamanhos pequenos, amassadas, com muitos defeitos em sua estrutura, ligados em conjuntos para criar uma rede tridimensional. Os espaços entre as camadas constituem a porosidade do carvão. Naturalmente, essa estrutura altamente desorganizada depende do material precursor e do seu tratamento. O grau de ativação determinará a redução do número de camadas

Capítulo I: Revisão Bibliográfica

grafíticas do carvão original, deixando, em alguns casos, camadas únicas e, em geral, irregulares (RODRÍGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998).

Os poros podem ser classificados com relação aos seus tamanhos. A classificação adotada pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) está descrita nos itens a seguir e ilustrada na Figura 9.

- Microporos, cujos diâmetros dos poros são menores que 2 nm;
- Mesoporos, cujos diâmetros dos poros estão compreendidos entre 2 e 50 nm;
- Macroporos, cujos diâmetros dos poros são superiores a 50 nm.

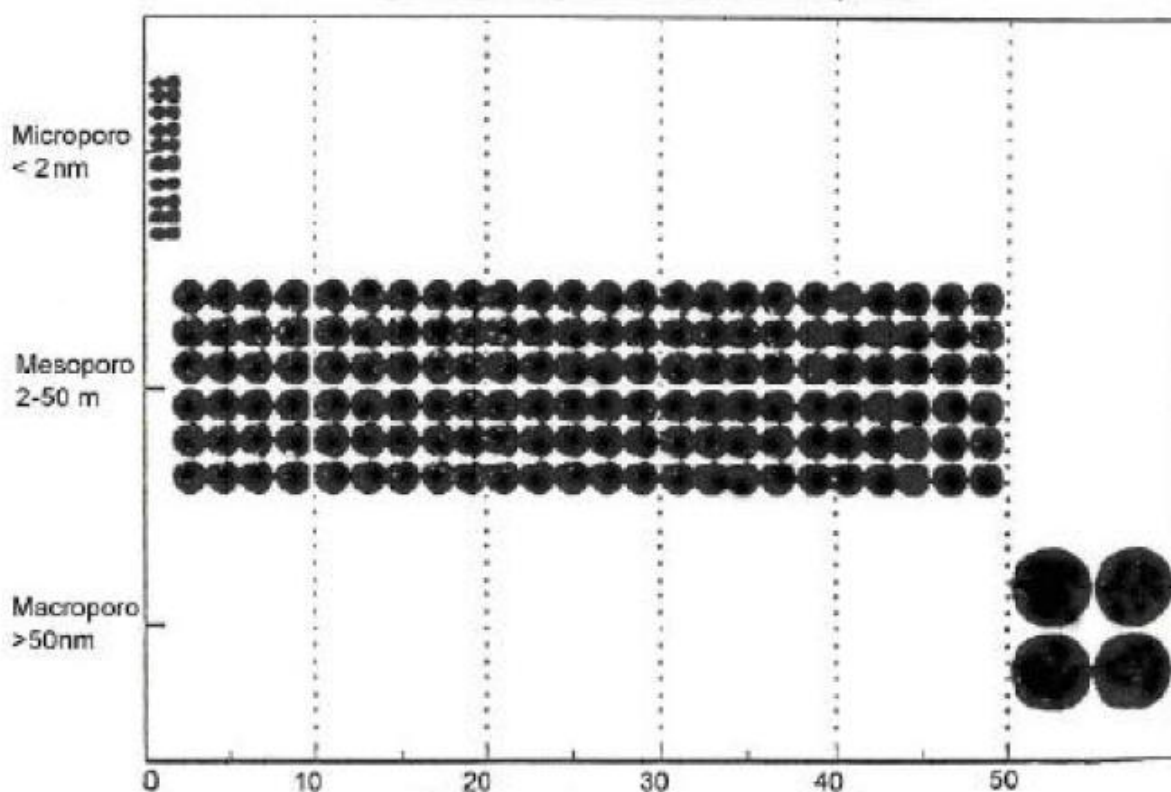


Figura 9: Esquema representativo da classificação dos poros conforme as dimensões (IUPAC, 1982)

O processo de adsorção bem como a distribuição de tamanho de poros estão exemplificados na Figura 10.

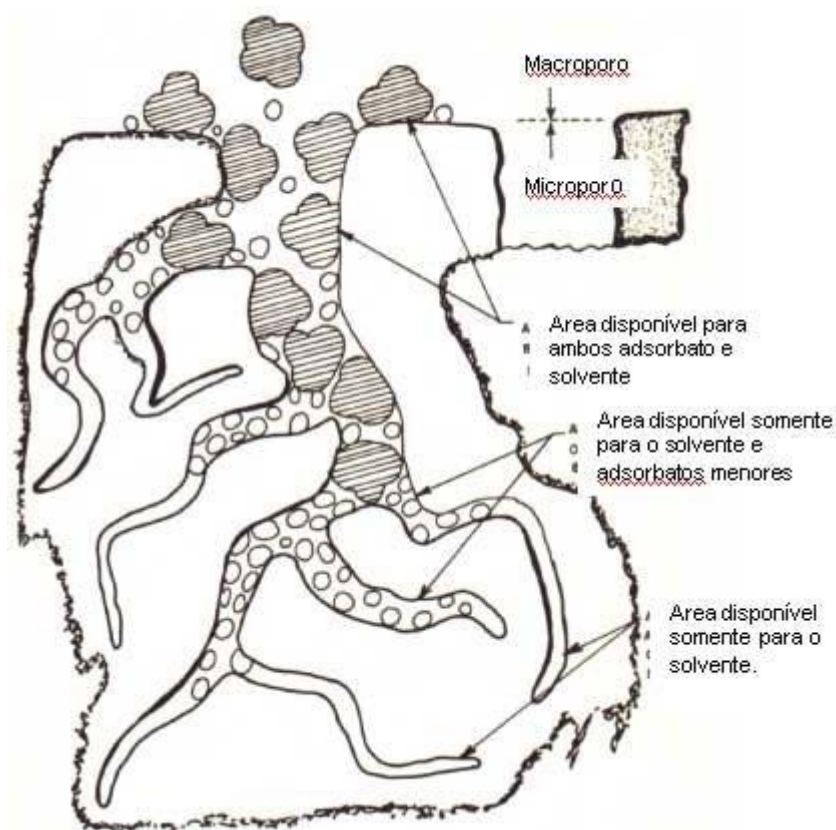


Figura 10: Tamanho de poros e processo adsorptivo (Alpha Carbo, 2015)

Cada tipo de poro desempenha um papel particular no fenômeno de adsorção. Os microporos sozinhos determinam praticamente a capacidade de adsorção de um carvão ativo: eles representam quase a totalidade da superfície e do volume do adsorvente. Os macroporos e os mesoporos constituem as vias de acesso aos microporos.

Além de funcionar como via de acesso aos microporos, os mesoporos são também importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos (GREG e SING, 1982).

Carvões ativados possuem microporos entre as camadas de grafite cujo tamanho é de dimensão molecular, ocorrendo interações dispersivas entre a molécula de adsorbato e ambos os lados das paredes do poro, resultando em uma grande capacidade de adsorção. A variação do tamanho de microporos afeta

significativamente a interação do poro com o adsorvato, resultante da grande mudança da energia potencial de interação (MURANAKA, 2010).

O processo de adsorção é composto por três etapas:

- Macro transporte: é o movimento do material orgânico através do sistema macroporo do carvão ativado.
- Micro transporte: é o movimento do material orgânico através do sistema mesoporo e microporo do carvão ativado.
- Sorção: é o “aprisionamento” físico do material orgânico na superfície do carvão ativado, nos mesoporos e nos microporos.

2.12.2 Química da superfície

Desde a introdução do carvão ativado em escala industrial, no início dos anos 90, sua caracterização esteve baseada em sua estrutura física (POLLARD, 1992). Hoje é de conhecimento que a capacidade de adsorção de um dado carvão ativado também é fortemente influenciada pela natureza química da superfície. A química da superfície dos carvões determina o seu conteúdo de umidade, propriedades catalíticas e caráter ácido-base e é governada pela quantidade de cinzas e heteroátomos incorporados na matriz carbônica (GUIMARÃES, 2006).

A química superficial dos materiais carbonosos depende, essencialmente, de seu conteúdo de heteroátomos, principalmente de seu conteúdo em complexos superficiais de oxigênio. Estes determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas. O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e componentes inorgânicos (cinzas). A matéria mineral (cinzas) do adsorvente tem, por regra geral, um efeito deletério sobre o processo de adsorção, já que pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorvato (CASTILLA, 2004).

Capítulo I: Revisão Bibliográfica

Os grupos funcionais podem afetar a capacidade de adsorção e podem ser modificados por tratamentos térmico e químico (JUNG *et al.*, 2001). São formados durante o processo de ativação, por interação dos radicais livres na superfície do carvão com átomos como o oxigênio e nitrogênio, que podem ser provenientes do material precursor ou da atmosfera (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2005). Os grupos funcionais podem ser vistos na Figura 11.

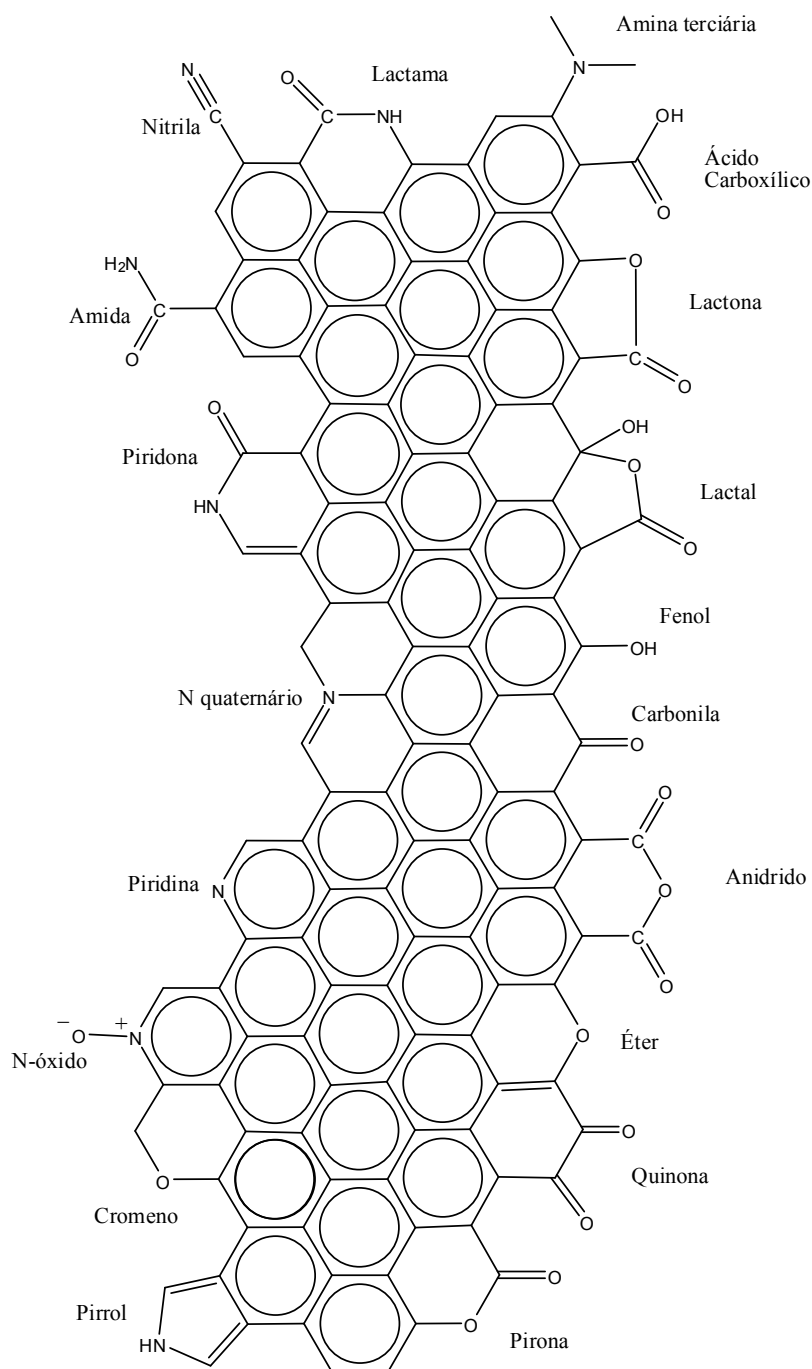


Figura 11: Principais grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões (FERNANDES, 2005)

Em casos típicos de precursores celulósicos, o material perde pequenas moléculas voláteis tais como água e dióxido de carbono, junto a uma série de ácidos alifáticos, carbonil, álcoois, etc. em temperatura na faixa de até 600 °C sob atmosfera inerte ou vácuo. Com a remoção dos grupos óxidos da superfície em altas temperaturas, o caráter básico do carvão ativado é enfatizado. A evolução do CO_2 é observada a

temperaturas abaixo de 600 °C e a superfície ácida está fortemente relacionada com a quantidade envolvida do CO₂. Acima de 600 °C, o CO envolvido corresponde aos grupos funcionais básicos na superfície do carvão (SUZUK, 1990; RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 1998).

Os carvões com propriedades superficiais ácidas possuem a propriedade de troca de cátions. Carvões com baixo conteúdo de oxigênio apresentam propriedades superficiais básicas e comportamento de troca de ânions. As propriedades superficiais básicas são atribuídas à presença de grupos superficiais básicos (BOEHM, 1994).

Estudos termogravimétricos revelam que, durante a carbonização de um material lignocelulósico, grupos carboxílicos são os mais termolábeis (menos refratários) dos grupos oxigenados, pois pode ocorrer a sua decomposição como CO₂ a temperaturas na faixa de 100 a 400 °C; enquanto anidridos carboxílicos e lactonas decompõem na gama de 430 a 660 °C; os outros tipos de grupos oxigenados (fenólicos, éteres, carbonílicos e quinônicos) são decompostos termicamente quer como CO ou CO₂ a temperaturas superiores a 600 °C, sendo as mais estáveis termicamente, as estruturas pironas (decompõem em 900 a 1200 °C) (BOURKE *et al.*, 2007). Assim, para controlar a natureza ácida ou básica do carvão ativado produzido, com exceção das propriedades intrínsecas do material precursor, a temperatura e as taxas de aquecimento devem ser cuidadosamente controladas no processo de carbonização e ativação (OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

2.13 Técnicas de caracterização dos adsorventes

2.13.1 Microscopia eletrônica de varredura

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Esta análise microestrutural é muito importante pois permite:

- entender as correlações microestrutura - defeitos - propriedades;
- prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

Capítulo I: Revisão Bibliográfica

As técnicas mais utilizadas para este tipo de análise são a Microscopia Ótica e Eletrônica. No caso da microscopia ótica, o contraste da imagem é resultado da diferença de reflectividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes. Uma das limitações da microscopia ótica é o aumento máximo conseguido que fica em torno de 2.000 vezes. A microscopia eletrônica de varredura se apresenta, portanto, como a técnica mais adequada, pois permite alcançar aumentos muito superiores aos da microscopia ótica. Dependendo do material pode atingir até 900.000 vezes, mas para a análise de materiais normalmente o aumento é da ordem de 10.000 vezes.

No caso da microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais têm exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV (MEV, 2015).

2.13.2 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

A análise termogravimétrica (TGA) é a técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra em função da programação da temperatura. A termogravimetria derivada (DTG), por sua vez, trata-se de um arranjo matemático no qual a derivada da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Em outras palavras, a DTG é a derivada primeira da TGA.

O equipamento da análise termogravimétrica é composto basicamente pela termobalança; pode sofrer mudanças de configuração de um fabricante para outro, mas o fundamento de todos os equipamentos é o mesmo.

Os principais componentes de uma termobalança são: balança registradora, forno, suporte de amostra, sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno. A Figura 12 representa um equipamento genérico de termogravimetria (DENARI, 2012).

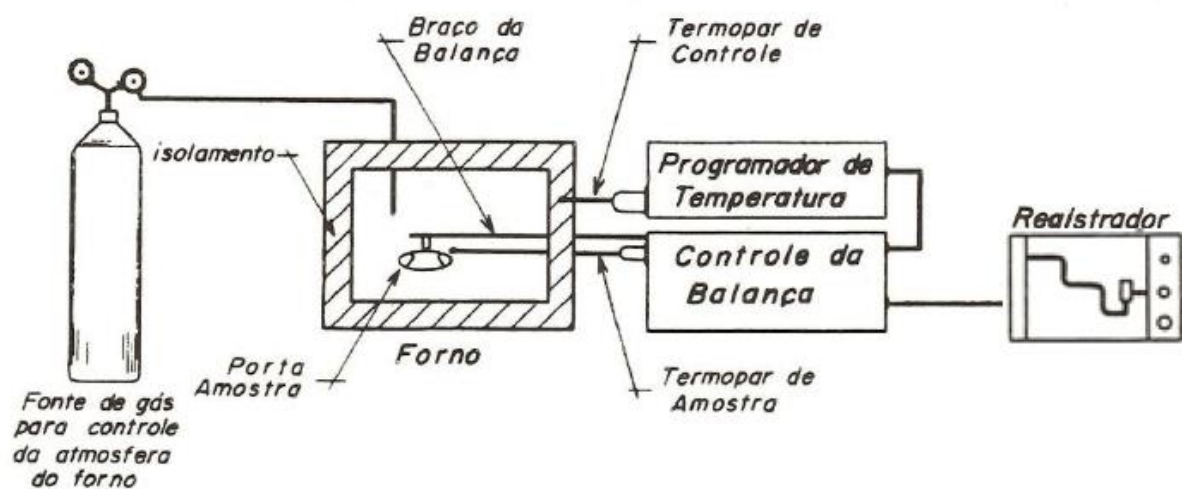


Figura 12: Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas (DENARI, 2012)

2.13.3 Fluorescência de raio-X

A fluorescência X (FRX) é uma técnica de análise elementar que vem sendo usada há aproximadamente meio século para caracterizar os materiais de interesse cultural. Suas primeiras aplicações neste campo remontam aos anos de 1950, quando espectrômetros com dispersão por comprimento de onda (HALL, 1958) foram utilizados para analisar pequenos objetos metálicos (KRAAY, 1958), vidros (BANKS *et al*, 1963), jade (HALL, 1964) e pigmentos (GETTENS & FITZHUGH, 1966).

A análise por fluorescência de raios-X é um método de análise elementar qualitativo e quantitativo que se aplica à identificação de praticamente todos os elementos ($Z > 13$). O princípio do método é muito simples. Utiliza-se uma fonte de radiação X para ionizar os níveis internos dos átomos constituintes da amostra, por efeito fotoelétrico. Na reorganização do átomo e regresso ao estado fundamental, estes átomos podem libertar o excesso de energia através da emissão de um fóton X, de energia igual à diferença de energia de ligação dos níveis entre os quais se deu a transição. Esta radiação é característica do elemento. A detecção e análise deste espectro permite a identificação e quantificação dos elementos constituintes da amostra. Trata-se de uma técnica não destrutiva e que na maior parte dos casos não necessita de qualquer preparação prévia da amostra, permitindo ainda a detecção simultânea dos diferentes elementos constituintes da amostra (Raios X, 2015). Mais especificamente, neste processo a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto sua intensidade permite que seja medida sua concentração na amostra analisada mediante uma prévia calibragem (JENKINS *et al*, 1995).

2.13.4 Espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia é o estudo da interação da luz com a matéria. A luz é composta pelas ondas elétricas e magnéticas que estão em planos perpendiculares entre si. É a parte elétrica da luz, chamada de vetor elétrico, que interage com as moléculas da matéria (SMITH, 1996).

Capítulo I: Revisão Bibliográfica

A análise de FTIR permite observações espectrométricas da superfície do adsorvente na faixa de 400–4000 cm^{-1} , e serve como um meio direto para a identificação de grupos funcionais orgânicos contidos na superfície. Uma análise do carvão antes e após o processo de ativação possibilita a obtenção de informações com relação à participação desses grupos funcionais no processo de ativação do material precursor (NAMASIVAYAM & KAVITHA, 2006).

Ao interagir com a amostra, a luz incidente, de intensidade (I_0), pode ser absorvida (I_A), refletida (I_R), dispersada (I_S) ou transmitida (I_T). O balanço de energia para a luz incidente pode ser demonstrado pela equação 20 ou pela Figura 13:

$$I_0 = I_A + I_R + I_S + I_T \quad (20)$$

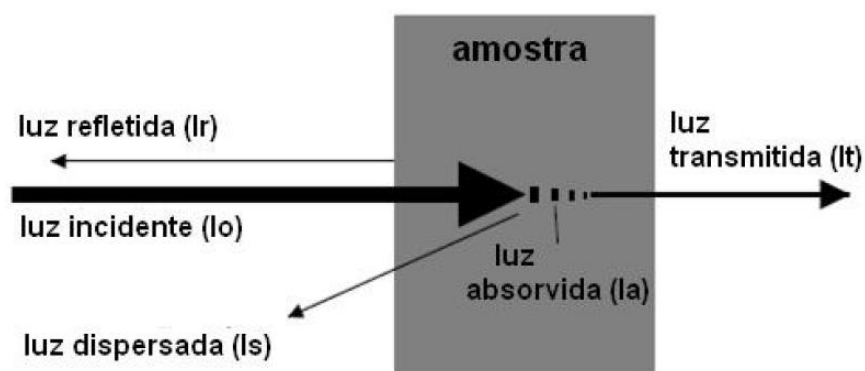


Figura 13: Balanço de energia da luz incidente ao interagir com uma amostra. (STEINER, 2003)

Todas as informações químicas da amostra se encontram na I_A , porém ela só pode ser quantificada através das medidas de I_R , I_S ou I_T e do valor I_0 de conhecido (STEINER, 2003).

O método de reflectância difusa, conhecido como DRIFTS (do inglês, Diffuser Reflectance Infrared Fourier Transform), é um dos métodos de análise de infravermelho mais antigos. A reflectância difusa na região do infravermelho médio, é muito fraca, assim, esse tipo de mensuração só se tornou possível quando surgiu os métodos de rotina FITR (DRIFTS) (STEINER, 2003).

Capítulo I: Revisão Bibliográfica

Geralmente, as amostras para esse tipo de análise se apresentam em estado sólido. Na reflexão difusa, ou DRIFTS, a energia penetra na amostra e é refletida em todas as direções (STEINER, 2003).

A reflectância difusa ocorre quando a radiação penetra na camada superficial das partículas, excitando de modo vibracional a molécula a ser analisada e, então, tem-se um espalhamento em todas as direções (FIDÊNCIO, 2001).

Capítulo II: Avaliação de diferentes métodos de produção do adsorvente

1 Introdução

Este estudo foi desenvolvido no Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG (DEMEC/UFMG), no laboratório de Biocombustíveis.

Neste capítulo verifica-se a necessidade do tratamento da matéria-prima e avaliam-se diferentes métodos de produção de adsorventes a fim de definir qual deles culmina em um adsorvente mais eficiente (em termos de capacidade de adsorção). Também são abordadas análises feitas para caracterizá-los e para, através destes resultados, fazer inferências sobre as características e suas influências no desempenho dos adsorventes.

O capítulo está dividido em quatro partes principais sendo elas: produção dos adsorventes, ensaios de adsorção, caracterização dos adsorventes e estudo de suas propriedades e dos rendimentos obtidos.

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Os reagentes utilizados neste estudo foram fornecidos pela empresa Synth (Diadema-SP) e são os seguintes, com seus respectivos valores de pureza: azul de metileno

Capítulo II: Avaliação de diferentes métodos de produção do adsorvente

sólido, o ácido sulfúrico (98%), o ácido fosfórico (85%), hidróxido de sódio (98%), ácido clorídrico (37%) e hidróxido de potássio (85%).

A matéria prima para produção dos adsorventes foi sementes de nabo forrageiro (*Raphanus Sativus L*), fornecidas pela Biominas, localizada no município de Itaúna (MG).

As sementes foram prensadas (Prensa Extratora ERT60 do fabricante Scott Tech Equipamentos, Vinhedo-SP) com capacidade de processamento de até 60 kg/h de matéria seca) para retirada de óleo utilizado na produção de biodiesel. O material residual, a torta prensada, foi utilizada como matéria prima para produção dos adsorventes.

2.2 Preparo dos adsorventes

Os adsorventes receberam diversos tipos de tratamento para então serem testados quanto à sua capacidade de adsorver o corante azul de metileno. Seguem metodologias específicas para cada processo produtivo.

- **Tratamento primário da matéria prima:** a torta prensada de *Raphanus Sativus* foi lavada e moída em agitador mecânico (Fisatom, modelo 771) por um período de 2h, a aproximadamente 200 rpm. A massa obtida foi lavada e peneirada em malha grossa de diâmetro aproximado de 2,38 mm e então imersa em água quente (50°C) para remoção de oleosidade. O farelo foi separado da água para posteriormente ser secado em estufa convectiva (Nova Ética) a uma temperatura de 110°C por um período de 24h. A matéria-prima moída e seca foi peneirada ente 20 e 100 mesh para obtenção de partículas com diâmetro entre 0,15 a 0,425 mm. O rendimento desta lavagem foi de 5,03%, o que significa que de toda a massa de torta prensada moída e lavada, apenas 5,03% foi efetivamente transformada em farelo de semente lavado e seco, sem oleosidade. Este farelo foi utilizado como matéria-prima para produção dos demais adsorventes, citados a seguir.

- **A1: Biosorvente (Nabo in natura):** o farelo obtido após o tratamento primário, sem nenhum tipo de processamento adicional, foi testado como adsorvente.

• **A2: Carvão sem ativação:** Após tratamento primário, o farelo seco foi levado para um forno de mufla (FDG equipamentos, modelo FDG3P-S) em atmosfera de nitrogênio ($150\text{cm}^3/\text{min}$) (TAN *et al.*, 2008), à temperatura de 370°C por um período de 2h a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O carvão obtido foi cominuído e lavado com água destilada até que a água de lavagem atingisse pH entre 6 e 7 e não apresentasse coloração e/ou turbidez. Foi então levado a estufa convectiva a 110°C por outras 24h e, em seguida, peneirado entre 20 e 100 mesh.

• **A3: Carvão ativado com H_3PO_4 em mufla (H_3PO_4 mufla):** A matéria-prima pré-tratada, já na granulometria ideal (ente 20 e 100 mesh), foi ativada quimicamente pela impregnação com H_3PO_4 85% e agitada manualmente por 5 min a temperatura de 25°C . A taxa de impregnação ($\text{g H}_3\text{PO}_4$ 85%/g de farelo de semente) foi de 1,7:1 (CLARK, *et al.*, 2012). Em seguida, efetuou-se a carbonização das amostras em forno convencional a 370°C na taxa de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ por 2 h sob atmosfera de nitrogênio ($150\text{cm}^3/\text{min}$) (TAN *et al.*, 2008). Após carbonização e ativação, o adsorvente foi submetido a lavagens com pequena quantidade de solução de NaOH 1M e água destilada, em vários ciclos, até o filtrado atingir pH próximo ao neutro (entre 6 e 7) e não apresentar coloração e/ou turbidez. Os produtos lavados foram secos em estufa com circulação forçada de ar por 24 h a 110°C , moídos e peneirados (entre 20 e 100 mesh) para obtenção de partículas com diâmetro entre 0,15 a 0,425 mm, dando origem ao adsorvente (WANG *et al.*, 2010).

• **A4: Carvão ativado com H_3PO_4 em micro-ondas (H_3PO_4 MW):** A matéria-prima pré-tratada foi levada ao forno de micro-ondas convencional (900W) em 5 ciclos de 2 min, nos quais a carbonização foi interrompida para agitação manual com bastão de vidro por períodos de 40 s. O processo foi conduzido até que a matéria prima apresentasse carbonização homogênea. O carvão seco foi então ativado com H_3PO_4 em uma razão mássica de ácido/carvão igual a 1,7:1 (CLARK, *et al.*, 2012) e colocado em estufa por 24h a 60°C . O carvão foi lavado em água destilada até o fim da lixiviação e até que a água de lavagem atingisse pH próximo ao neutro (entre 6 e 7) e novamente levado a estufa convectiva a 110°C por outras 24h para ser então peneirado ente 20 e 100 mesh. Esta metodologia foi uma adaptação das metodologias de Alves *et al.*(2014) e Wang *et al.*(2010).

- **Carvão ativado com H₂SO₄ em mufla:** A matéria-prima tratada foi levada para um forno de mufla (FDG equipamentos, FDG3P-S) em atmosfera ambiente a temperatura de 550°C por um período de 2h a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O carvão obtido foi cominuído e lavado com água destilada até que a água de lavagem atingisse pH entre 6 e 7 e não apresentasse coloração e/ou turbidez. Foi então levado a estufa convectiva por outras 24h e em seguida, peneirado entre 20 e 100 mesh. O carvão foi imerso em H₂SO₄ 10% por 6 h numa razão (m/m) 1:10 a temperatura ambiente, lavado com água destilada até pH neutro (com auxílio de pequenas porções de NaOH 1,0M) e secado em estufa com convecção forçada a 110°C por um período de 24h para ser novamente peneirado entre 20 e 100 mesh. Esta metodologia foi uma adaptação do método utilizado por Aseel *et al.* (2014) e Karagoz (2008).

Este carvão foi produzido e testado apenas para a concentração inicial de adsorvato de 100 mg/L e por isso não consta na análise gráfica a 500 mg/L. Apresentou resultados ruins e não foi feita nova produção.

- **A5: Carvão ativado com KOH em mufla (KOH Mufla):** O material pré-tratado foi carbonizado em mufla (FDG equipamentos, FDG3P-S) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e sob atmosfera de nitrogênio (500 cm³/min) e a amostra foi mantida por 2h na temperatura de carbonização (aproximadamente 370°C). O carvão produzido foi embebido em solução de hidróxido de potássio (KOH) na proporção mássica de 1:1. A mistura foi desidratada em estufa convectiva a uma temperatura de 110°C, e ativada nas mesmas condições de carbonização. Ao atingir a temperatura final na mufla, a ativação foi mantida por 2h. O produto final foi lavado com água destilada com adição de pequenas quantidades de ácido clorídrico 1,0 M até que o pH da água de lavagem estivesse próximo ao neutro; o material foi secado em estufa convectiva a 110°C e peneirado entre 20 e 100 mesh. Essa metodologia foi adaptada de Tan *et al.*(2008).

- **A6: Carvão ativado com KOH em micro-ondas (KOH MW):** A matéria-prima pré-tratada foi levada ao forno de micro-ondas convencional (900W) em 5 ciclos de 2 min, nos quais a carbonização foi interrompida para agitação manual com bastão de vidro por períodos de 40 s. O processo foi conduzido até que o material apresentasse

carbonização homogênea. O carvão seco foi então ativado com KOH em uma razão mássica de base/carvão de 1:2. A base foi diluída em volume suficiente para que 25g de carvão estivessem diluídos em 100 mL de água. A massa ativada foi então colocada em estufa por 24h a 60°C. O carvão foi lavado em água destilada até o fim da lixiviação e até que a água de lavagem atingisse pH próximo ao neutro (entre 6 e 7) e novamente levado a estufa convectiva a 110°C por outras 24h para ser então peneirado entre 20 e 100 mesh. Esta metodologia foi uma adaptação de Alves *et al.*(2014).

- **A7: Carvão ativado com NaOH em mufla (NaOH mufla):** O material pré-tratado foi misturado com 2.0 M NaOH em uma razão de 1:7 (m/v). A mistura foi feita em um balão de três pescoços de 200 mL imerso em banho maria e equipado com um termômetro, para verificar que a temperatura se manteve a 100°C por 4h. As espécies foram filtradas até redução da lixiviação e colocadas para secar a 60°C por 24h. A amostra foi aquecida até a temperatura de carbonização de 350°C em um forno de mufla (FDG equipamentos, FDG3P-S), a uma taxa de 5°C/min e mantido por 1,5h na temperatura final, sob fluxo de nitrogênio (500cm³/min) e também resfriada na mesma atmosfera. A amostra ativada foi lavada até neutralidade com água destilada e saca em estufa convectiva por 24h a 110°C (LIN *et al.*, 2013).

- **A8: Carvão ativado com NaOH em micro-ondas (NaOH MW):** A matéria-prima seca foi levada ao forno de micro-ondas convencional (900W) em 5 ciclos de 2 min, entre os quais a carbonização foi interrompida para agitação manual com bastão de vidro por períodos de 40 s. O processo foi conduzido até que o material apresentasse carbonização homogênea. O carvão seco foi então ativado com NaOH em uma razão mássica de base/carvão de 1:2. A base foi diluída em volume suficiente para que 25g de carvão estivessem diluídos em 100 mL de água. A massa ativada foi então colocada em estufa por 24h a 60°C (ALVES *et al.*,2014). O carvão foi lavado em água destilada até o fim da lixiviação e até que a água de lavagem atingisse pH próximo ao neutro (entre 6 e 7) e novamente levado a estufa convectiva por outras 24h para ser então peneirado entre 20 e 100 mesh.

2.3 Rendimentos

Os rendimentos foram calculado fazendo-se o quociente entre a ‘massa de nabo moído, lavado e peneirado’ e a ‘massa de carvão obtida ao final do processo de produção’.

2.4 Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em erlenmeyers de 250 mL contendo 150 mL de azul de metileno na concentração inicial de 500 mg/L, recobertos por papel alumínio. A dosagem de adsorvente foi de 1 g para cada 100 mL de solução de adsorvato. Os frascos foram colocados em mesa agitadora (Nova Ética, modelo 109) e agitados a 110 rpm por um período de 150 min. Foram coletadas alíquotas de 3,0 mL nos intervalos de 5, 10, 15, 30, 60 e 150 min. As absorvâncias foram medidas em espectrofotômetro de absorção na região ultra-violeta, UV-Vis (GOLD S53UV-Vis Spectrophotometer), no comprimento de onda de maior absorvância do azul de metileno, 665 nm. As concentrações das alíquotas foram inferidas de curvas de calibração com pontos de concentração e absorvância de azul de metileno definidas.

A capacidade de adsorção dos adsorventes foi calculada com base na equação 21:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (21)$$

Em que, C_i e C_t correspondem às concentrações iniciais (mg.L^{-1}) no tempo t do adsorvato na solução, respectivamente; q_t é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t , V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente utilizada (g).

2.5 Caracterização da matéria-prima e dos adsorventes

2.5.1 Análise termogravimétrica (TGA) e Derivada termogravimétrica (DTG)

A análise termogravimétrica e a curva da derivada termogravimétrica foram obtidas em uma termobalança (Shimadzu TGA-50, Shimadzu) com módulo de termogravimetria e termogravimetria derivada (TGA/DTG). Foram pesadas 10,62 mg de amostra na termobalança do termoanalisador em cadinhos de alumina. A análise foi realizada sob atmosfera de N₂, com vazão de 50 mL.min⁻¹ e aquecimento de 25 a 750°C sob taxa de 10 °C min⁻¹. Essa metodologia foi embasada no procedimento utilizado em caracterização similar feita por RIBEIRO (2012) também para o nabo forrageiro.

Esta análise foi realizada apenas para caracterização da matéria prima (*Raphanus Sativus*).

2.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises em FTIR foram realizadas no equipamento IRAffinity-1 (Shimadzu, Japão), na faixa de 4000-400 cm⁻¹ (Infravermelho médio), com resolução de 4 cm⁻¹, 20 scans. As análises foram realizadas em triplicatas, em atmosfera seca e à temperatura de (17± 0,5) °C.

Os espectros médios obtidos por Absorbância em DRIFT foram analisados de forma qualitativa, relacionando picos e bandas com possíveis grupos funcionais do material adsorvente. As amostras analisadas foram previamente secas e misturadas a KBr na proporção de 7% da amostra e 93% de KBr.

Esta análise foi realizada para a matéria prima (*Raphanus Sativus*), para o carvão 'KOH MW' antes e após o ensaio de adsorção, e para a molécula de azul de metileno, a fim de identificar mudanças ocorridas nas moléculas após carbonização/ativação e após adsorção.

2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Conforme a metodologia utilizada por Alves (2012), na análise por microscopia eletrônica de varredura os adsorventes foram colados com fita de carbono de dupla face sobre um suporte de alumínio (stubs), recobertos com uma fina camada de ouro (0,6 nm) em um evaporador e visualizados em um microscópio eletrônico de varredura (QUANTA 200) a uma tensão de aceleração de 20Kv.

Esta metodologia foi empregada para caracterização da matéria-prima, do carvão A6 (KOH MW) antes e após adsorção e do carvão A5 (KOH mufla) também e antes e após ativação a fim de compara mudanças na superfície oriundas de diferentes métodos de carbonização (mufla e micro-ondas) e mudanças recorrentes da ativação.

O tamanho dos poros foi mensurado com auxílio do Software Image J via utilização da ferramenta de análise “measure” e cálculo de proporção com a escala definida na imagem e o tamanho medido dos poros.

2.5.4 Fluorescência de Raio-X (FRX)

A identificação dos constituintes inorgânicos das amostras foi realizada pela técnica de fluorescência de raios-X (FRX). As análises foram realizadas em espectrômetro de FRX PHILIPS PW-2400 constituído por um tubo de raios-X e um detector de alta performance e termoeletricamente resfriado (-25 °C). Em cada análise foram pesadas massas iguais das amostras, que foram maceradas com uma mesma massa de ácido bórico e colocadas em pastilhas de alumínio. As amostras analisadas apresentavam granulometria menor que 300 µm. Esse procedimento é semelhante ao realizado por RIBEIRO (2012) e RABELO (2015).

Esta metodologia foi empregada em caráter qualitativo para caracterização das amostras A1 (Biosorvente – nabo *in natura*) e A6 (KOH MW) antes e após adsorção a fim de avaliar mudanças de elementos presentes nas estruturas oriundas da carbonização/ativação e do fenômeno da adsorção.

3 Resultados e discussões

3.2 Rendimentos

Os resultados em percentual de rendimento obtido na produção dos adsorventes estão representado na Tabela 3.

Tabela 3: Rendimentos dos adsorventes produzidos

Adsorvente	Rendimento (%)
A2 - Carvão sem ativação	20,07
A3 - H ₃ PO ₄ Mufla	47,45
A4 - H ₃ PO ₄ MW	51,08
A5 - KOH Mufla	17,00
A6 - KOH MW	16,56
A7 - NaOH Mufla	1,60
A8 - NaOH MW	18,25

Se comparada à queima tradicional em forno mufla, a carbonização em micro-ondas oferece a vantagem de ocorrer em menor espaço de tempo, o que poupa energia e torna o processo mais rápido. Entretanto, para intervalos curtos (menores que 5 min), para o nabo forrageiro, a carbonização é incompleta (NUNES, 2009).

Por inferência dos dados da tabela, o adsorvente A4 (H₃PO₄ MW) teve melhor valor de rendimento, seguido por A3 (H₃PO₄ Mufla) e A2 (Carvão sem ativação). O adsorvente A7 - NaOH Mufla, por sua vez, apresentou rendimento muito baixo e por isso sua produção é inviável economicamente.

De forma geral, os carvões produzidos em micro-ondas apresentaram melhor rendimento em comparação com os carvões produzidos em mufla, para um mesmo agente de ativação. Observa-se, ainda, que o tratamento ácido resultou em carvões com maior rendimento, em comparação aos tratamentos básicos. É interessante

ressaltar que os carvões produzidos em mufla apresentam menor lixiviação e uma carbonização mais homogênea quando comparados aos carvões produzidos em forno de micro-ondas.

3.3 Desempenho dos adsorventes

O desempenho dos adsorventes foi estudado através da capacidade de adsorção do azul de metileno calculada em vários instantes em um período total de 150 minutos. Os resultados obtidos para as capacidades de adsorção no instante final do ensaio preliminar estão representados na Tabela 4 e a Figura 14, por sua vez, traça a curva das capacidades de adsorção obtidas para cada adsorvente ao longo de todo o ensaio.

Tabela 4: Capacidades de adsorção obtidas ao final do ensaio para diversos tipos de adsorventes

Capacidade de adsorção(mg.g ⁻¹)	150 min
A1 – Biosorvente	42,99
A2 - Carvão sem ativação	17,24
A3 - H ₃ PO ₄ Mufla	47,92
A4 - H ₃ PO ₄ MW	17,17
A5 - KOH Mufla	24,08
A6 - KOH MW	50,00
A7 - NaOH Mufla	50,00
A8 - NaOH MW	49,92

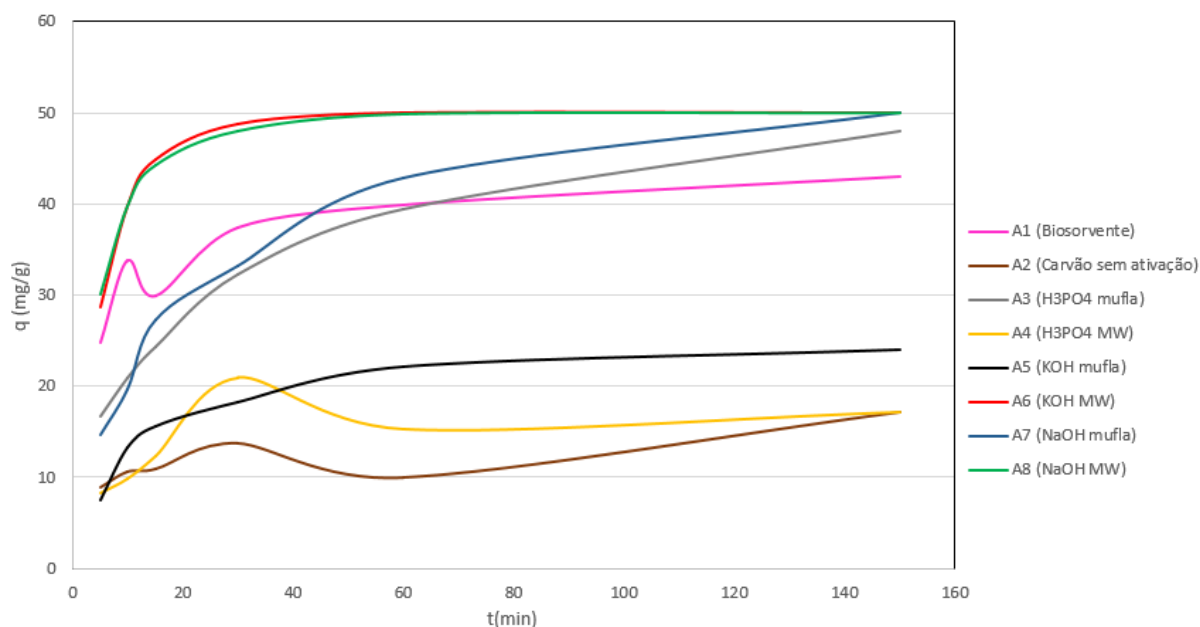


Figura 14: Curvas da capacidade de adsorção ao longo do tempo para diversos tipos de adsorventes

Nota-se, por interpretação da Figura 14, que as curvas obtidas para os adsorventes A1 (nabo *in natura*), e A4 (H₃PO₄ MW) e A2 (carvão sem ativação) apresentam formatos incompatíveis com o comportamento esperado devido à presença de oscilações (picos).

O formato ideal de curva está bem representado pelas demais amostras, principalmente por A8 (NaOH MW) e A6 (KOH MW); trata-se de uma curva crescente cuja inclinação tende a reduzir até alcançar um patamar constante, em que o adsorvente já está saturado e considera-se equilíbrio do sistema adsorvato-adsorvente.

O adsorvente A7 (NaOH mufla) apresentou ótima capacidade adsorptiva final, mas demorou mais, quando comparado ao A8 (NaOH MW) e A6 (KOH MW), para atingir altos valores de desempenho.

O nabo forrageiro *in natura* mostrou bom desempenho, e sua ativação química está justificada pela melhora verificada na capacidade adsorptiva ao ser ativado, em micro-ondas, pelas bases KOH e NaOH, e, em mufla, por ácido fosfórico e NaOH. Justifica-se, portanto, o estudo da matéria-prima tratada quimicamente conforme método produtivo descrito para estes carvões de maior desempenho.

Capítulo II: Avaliação de diferentes métodos de produção do adsorvente

Os adsorventes A5 (KOH mufla), A2 (Carvão sem ativação) e A4 (H₃PO₄ MW) apresentaram desempenho inferior ao da matéria prima em seu estado natural e, portanto, sua metodologia produtiva não é indicada para remoção de azul de metileno.

Nunes *et al.*(2009) e Franca *et al.* (2010) mostraram que a energia de microondas pode ser utilizada também como fonte alternativa de aquecimento para elaboração de carvão ativado. Outros estudos também comprovaram que essa técnica pode ser empregada com sucesso na elaboração de adsorventes alternativos (HIRATA *et al.*, 2002; WAN *et al.*, 2009), provando uma considerável diminuição no tempo de preparo (pirólise) e aumento na capacidade de adsorção.

Franca *et al.*(2010) produziram carvão ativado por carbonização em micro-ondas da torta prensada defeituosa de café e comprovaram o potencial deste tipo de forno uma vez que os dados de equilíbrio indicaram adsorção favorável do azul de metileno e que a carbonização por micro-ondas promoveu aumento na capacidade máxima de adsorção (de 15 para 69 mg/g) e do rendimento (de 10 para 54%) e redução no tempo de processamento (60 para 8 min).

Tan *et al.*(2008) e Chandra *et al.*(2006) também utilizaram ativação básica para remoção de azul de metileno. Os autores trataram, respectivamente, cascos de coco carbonizada e cascas de durião com hidróxido de potássio. Em ambos os estudos concluiu-se que os adsorventes produzidos eram adequados para remoção do corante.

3.3.1 Definição do melhor adsorvente

Para os dois carvões que apresentaram a combinação de alta capacidade de adsorção – A8 (NaOH MW) e A6 (KOH MW) – e razoáveis valores de rendimento, respectivamente 18,25 e 16,56%, foram feitas replicatas e calculados os desvios-padrão para definir qual deles apresenta melhor eficiência de remoção do corante e, ao mesmo tempo, viabilidade de produção. O A3 (H₃PO₄ mufla) também apresentou bons resultados de rendimento (2º melhor) e capacidade de adsorção (4º melhor) e poderia também ser considerado um dos melhores adsorventes testados. No entanto, já existem estudos desta ativação para o nabo forrageiro (ALVES *et al.*, 2015) e preferiu-se dar ênfase às caracterizações inovadoras e ao método alternativo de

Capítulo II: Avaliação de diferentes métodos de produção do adsorvente

carbonização via micro-ondas, que produziu os adsorventes de melhor desempenho. Os resultados estão explicitados na Figura 15.

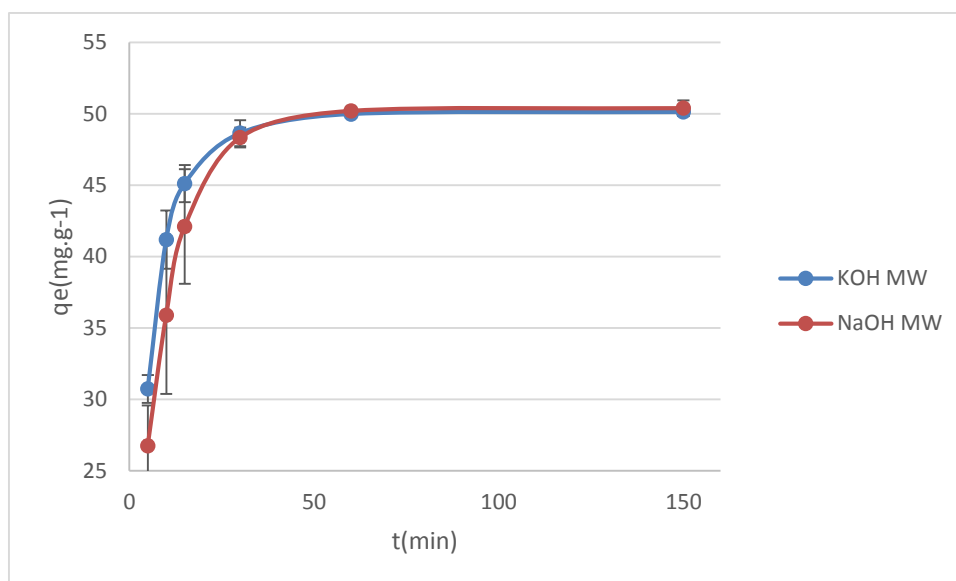


Figura 15: Curvas da capacidade de adsorção variando com o tempo para A8 (NaOH MW) e A6 (KOH MW)

O baixo desvio-padrão obtido para as replicatas indica que os ensaios são representativos do desempenho dos adsorventes e que ambos são, de fato, eficientes na remoção do corante azul de metileno.

Pode-se ainda dizer que o carvão ativado com KOH apresentou adsorção mais rápida no período inicial do ensaio e que o carvão ativado com NaOH demorou mais para atingir altos patamares de adsorção.

Ao final do ensaio, os adsorventes testados apresentaram capacidades de adsorção no equilíbrio muito similares, sendo os valores encontrados para o A8 (NaOH MW) e A6 (KOH MW) iguais a 50,39 e 50,12 mg.g⁻¹, respectivamente.

O carvão A6 (KOH MW) foi selecionado como objeto de estudo das próximas análises por possuir a mesma metodologia do carvão A8 (NaOH MW) e por este último adsorvente já ter sido objeto de um estudo similar feito por Alves et al.(2014). Além disso, o carvão ativado por hidróxido de potássio apresenta a vantagem de possuir melhor desempenho nos primeiros min de contato com a solução de adsorvato.

3.4 Caracterização da matéria-prima e dos adsorventes

3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA) e Derivada termogravimétrica (DTG)

O resultado da análise termogravimétrica para o nabo forrageiro está expresso na Figura 16, na qual pode-se acompanhar o declínio da curva TG devido à perda de massa da amostra.

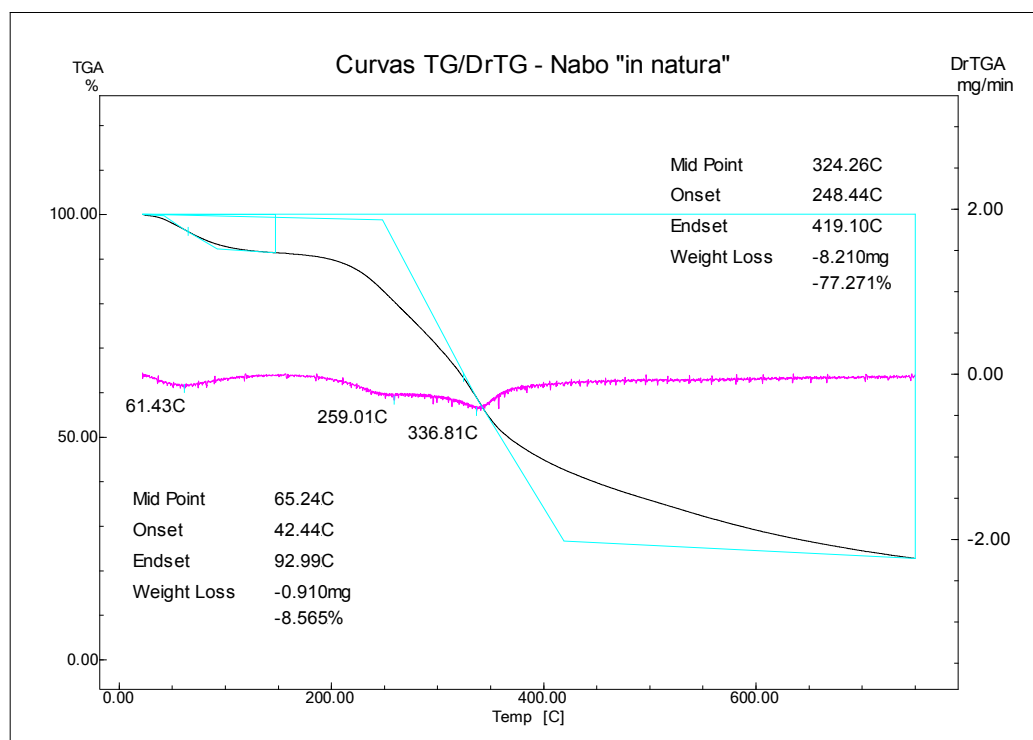


Figura 16: Curvas TG/DrTG para a amostra A1 (Biosorvente – nabo *in natura*)

Através da análise de termogravimetria conclui-se que a curva TG não atingiu um patamar de inclinação nula, e que, na temperatura final, ainda apresentava perda contínua de massa. A perda mássica total da temperatura ambiente (aproximadamente 18°C) até 750°C foi de 77,3%. Curva com inclinações semelhantes foi obtida também para o nabo forrageiro por RIBEIRO (2012), que encontrou perda mássica de 82% até a temperatura final de 745°C.

Em função do patamar da curva TG e principalmente da curva derivada, é possível dividir a análise em três estágios de perda de massa. O primeiro, com temperatura máxima entre 100-120 °C é atribuído à perda de umidade (8,6%). No segundo estágio, em que a temperatura se eleva de 120°C até uma faixa entre 360-370°C a perda mássica é atribuída principalmente à decomposição da hemicelulose, e no terceiro, entre 370°C e a temperatura final (750°C), verifica-se perda mássica que pode ser atribuída principalmente à decomposição da celulose e à lenta degradação da lignina. Os picos indicam que, entre 250 e 350 °C a velocidade de decomposição da oleaginosa analisada é máxima.

Esses estágios de perda de massa são comparáveis com os estudos de Sricharoenchaikul *et al.* (2008 e 2009) com torta de pinhão manso e de Zabaniotou *et al.* (2008) com sabugos de milho e caroços de azeitona. Analisando resíduos de pinhão manso SRICHAROENCHAIKUL & ATONG (2009) verificaram, sob atmosfera inerte, que a decomposição térmica da hemicelulose e celulose ocorreu em duas etapas, sendo a primeira entre 150-300 °C e a segunda entre 275-350 °C, e em temperaturas maiores a degradação da lignina apresentou uma decomposição gradual ao longo de um grande intervalo de temperatura (300 - 1000°C).

3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A fim de facilitar o estudo comparativo das características das amostras, os espectros do nabo forrageiro e do carvão foram plotados juntos (Figuras 16 e 17). O mesmo foi feito para os espectros obtidos para o carvão antes e após adsorção e para o azul de metileno (Figura 18).

Os espectros de FTIR da celulose, hemicelulose e lignina apresentam grupos funcionais característicos que estão descritos na Tabela 5.

Capítulo II: Avaliação de diferentes métodos de produção do adsorvente

Tabela 5: Atribuições de bandas de absorção no FTIR de materiais lignocelulósicos (BARBOSA, 2007, SILVERSTEIN *et al.*, 1998)

Número de onda (cm ⁻¹)	Banda de absorção
3600 – 3100	Estiramento –OH de álcool e de fenol, de –NH, de água adsorvida e estiramento OH da celulose
3000 – 2850	Estiramento C – H dos alcanos de carboidratos (celulose e hemicelulose), álcoois e anel aromático da lignina
2939 – 2931	Estiramento CH ₂
2374 – 2376	CO ₂ adsorvido ou presente no momento da análise, estiramento da carbonila dos grupos acila
1850 – 1800 e 1790 – 1740	Anidrido alifático
1830 – 1780 e 1770 – 1730	Anidrido aromático
1750 – 1680	Ácidos carboxílicos
1739 – 1736	Estiramento C=O não conjugada da hemicelulose
1750 – 1735 e 1730 – 1715	Ésteres
1749 – 1747	Ésteres de lignina
1690 – 1630	Amidas
1660 – 1650	Estiramento de C=O do acetil e grupos amino (C=N) e vibração de deformação de água adsorvida
1656 – 1650	Estiramento C=O conjugada da celulose e deformação HOH de água absorvida
1640 – 1636	Deformação OH
1610 (1650 – 1550)	Estiramento de C=O de sal de ácido carboxílico
1630 – 1540	Deformação axial de íons carboxilatos (COO ⁻)
1604 – 1601	Estiramento C=C de anel aromático da lignina

Capítulo II: Avaliação de diferentes métodos de produção do adsorvente

Tabela 5 (Continuação)

1526	Vibrações do anel fenol da lignina
1512 – 1508	Estiramento C=C de anel aromático da lignina
1466 – 1450	Deformação CH da lignina e carboidratos
1459	Vibração do grupo CH
1438	Deformação em – CH ₃ e – CH ₂
1433 – 1425	Deformação CH da lignina e carboidratos
1379 – 1370	Deformação CH da celulose e hemicelulose
1360 – 1250	Aminas aromáticas (estiramento C=N)
1337 – 1320	Deformação CH da celulose e lignina
1318 -1316	Deformação CH
1300	Amida II
1280 – 1273	Estiramento CO das ligninas
1260 – 1000	Estiramento –CO e ácidos carboxílicos
1263 – 1249	Estiramento de C=O de lignina
1242 – 1238	Estiramento C-O de hemicelulose e lignina
1180 – 1160	Estiramento C-O, C-C, com estiramento de C=O do anel aromático, e C-O-C de celulose e hemicelulose (1175 – 1163 cm ⁻¹)
1105	C=S e C-O-C
1081 – 1060	Estiramento C-O de álcool, C-N, C-C, C-O-C da glicose e C=O da celulose
1032	Banda característica da celulose
1020	Estiramento C-OH
902 – 900	Deformação CH da celulose

Capítulo II: Avaliação de diferentes métodos de produção do adsorvente

Tabela 5 (Continuação)

800 – 671	Vibração de estiramento de N-alcano
898	Característico da beta-glicosídica (hemicelulose)
700 – 400	Deformação OH
606	Deformação de C-H fora do plano dos aromáticos da lignina

Pode-se observar, ao comparar a Tabela 5 com a Figura 17, que o espectro do adsorvente in natura apresentou um perfil caracterizado por presença de grupos funcionais das estruturas da celulose, lignina e hemicelulose. O espectro do adsorvente modificado apresenta aparecimento ou desaparecimento de diferentes bandas, indicando que alguns grupos funcionais como –OH e –COOH podem ter sido introduzidos na superfície do adsorvente após modificação química com KOH. Essas modificações estão ressaltadas na Figura 17 por setas de mesma cor.

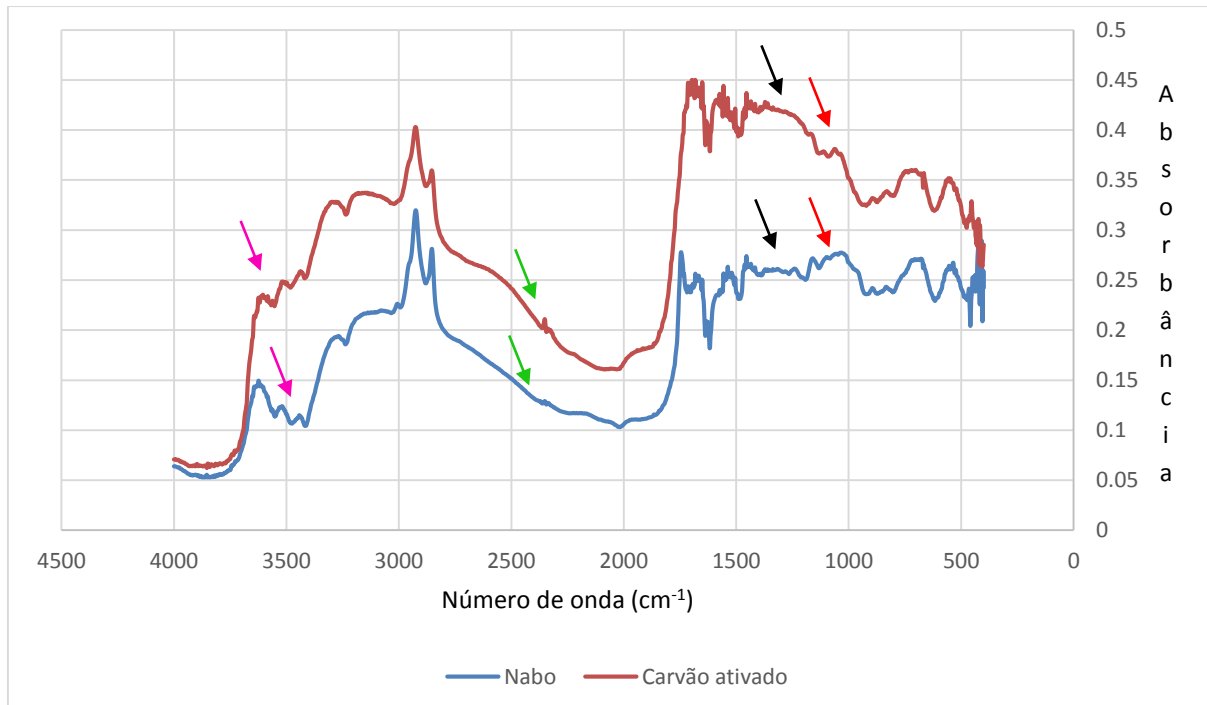


Figura 17: Diferenças entre espectros de FTIR das amostras A1 (Biosorvente – nabo in natura) e A6 (KOH MW)

Capítulo II: Avaliação de diferentes métodos de produção do adsorvente

Na Figura 18 estão representados os mesmos espectros da Figura 17, porém com identificação de picos de frequência.

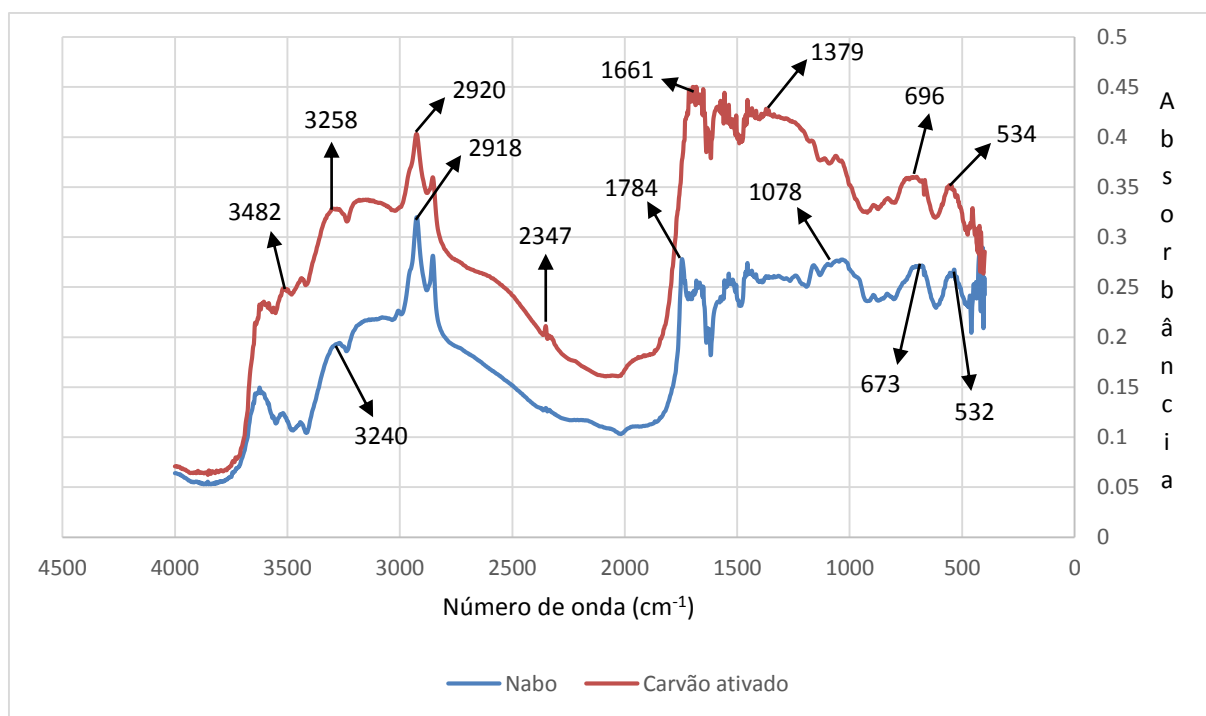


Figura 18: Identificação de picos dos espectros de FTIR das amostras A1 (Biosorvente – nabo in natura) e A6 (KOH MW)

O espectro do adsorvente in natura apresenta bandas largas e intensas em torno de 3400 cm^{-1} relativas ao estiramento das hidroxilas dos grupos alcoólicos e fenólicos presentes na estrutura da celulose e lignina, respectivamente (SILVERSTEIN *et al.*, 1998) e de -NH (BARBOSA, 2007).

As bandas em 2920 e 2918 cm^{-1} indicam o estiramento de cadeias alifáticas (-CH) (SILVERSTEIN *et al.*, 1998). As bandas em torno de $1660\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ indicam estiramento C=O e deformação N-H de amidas (provavelmente de ligações peptídicas de proteínas), cujas deformações angulares podem ser visualizadas na faixa entre $1540\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ (BARBOSA, 2007).

Picos observados em torno de 1459 cm^{-1} correspondem à vibração CH ou deformação CH da lignina (LU *et al.*, 2009). As bandas presentes entre 1060 e 1200 cm^{-1} podem indicar estiramento de C=O de lignina, C-C , C=O da celulose e

Capítulo II: Avaliação de diferentes métodos de produção do adsorvente

estiramento C-O de éteres, álcoois, fenóis, ácidos graxos, ésteres e anidridos (BARBOSA,2007).

Deformações C-H da celulose observadas entre 800-671 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de estiramento de n-alcacos. Diante disso, pode-se concluir que existem hidroxilas, amidas, aminas, carbonilas e grupos carboxílicos nos adsorventes (RIBEIRO,2012).

A Figura 19, por sua vez, permite inferir que as diferenças nos grupos funcionais da amostra antes e após a adsorção são muito pequenas. Em termos de intensidade, são praticamente nulas. Em termos de picos, nota-se pequena diferença de forma nas frequências entre 790-1500 cm^{-1} , que podem ser atribuída à agregação do azul de metileno (curva preta) nos poros do adsorvente. Nota-se que o espectro do azul de metileno apresenta diversos picos e que a região de picos mais intensos coincide com a região em que nota-se a diferença entre os carvões ativados antes e após a adsorção. Todavia esta diferença é pequena provavelmente devido à baixa concentração do corante quando comparada a massa do adsorvente.

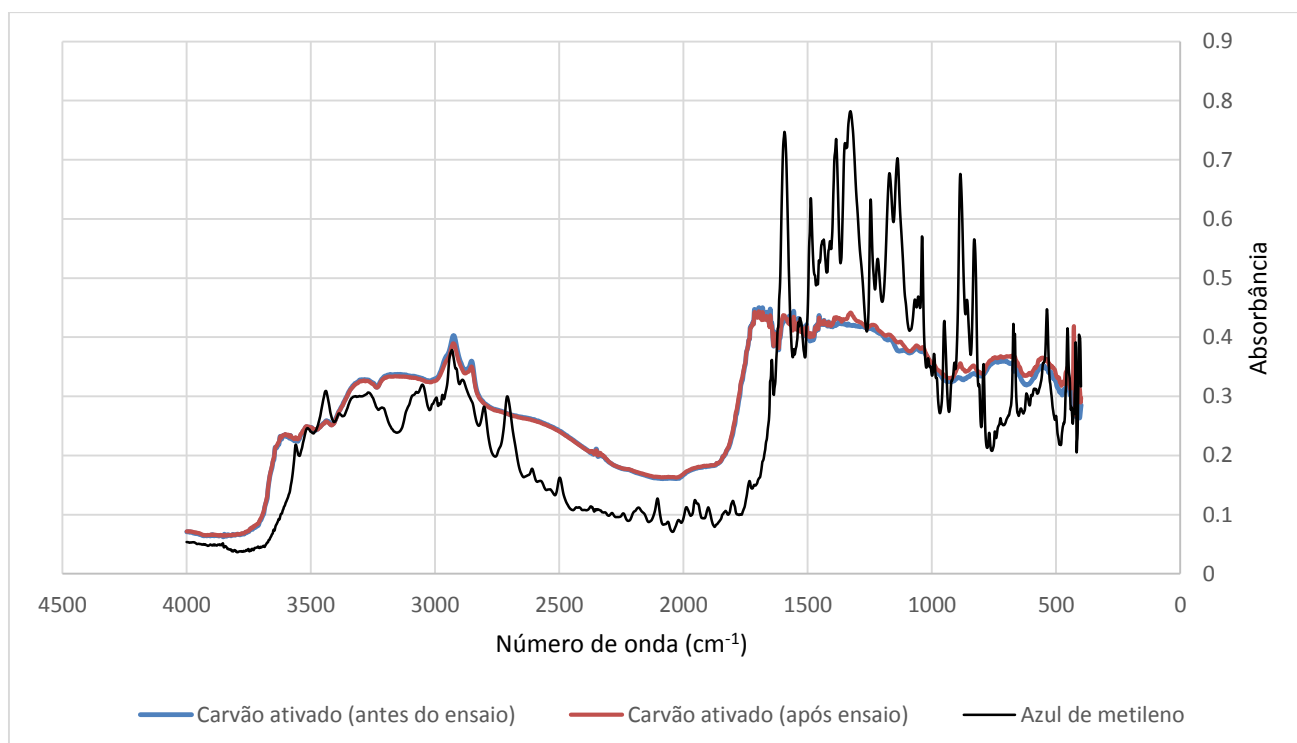


Figura 19: Espectros de FTIR das amostras A6 (KOH MW) – antes do ensaio, A6 (KOH MW) – após ensaio de adsorção e “Azul de metileno”

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura estão representadas nas Figuras 20 a 28. Através de estudo das imagens bem como de medidas aproximadas dos tamanhos dos poros, pôde-se confirmar a estrutura altamente porosa, bem organizada e com predominância de macroporos visíveis em todos os adsorventes analisados (uma vez que os poros mensurados apresentaram diâmetro maior que 50 nm). É provável, pelo bom desempenho dos adsorventes, que possuam microporos e mesoporos, mas a técnica MEV não permitiu a visualização dos mesmos.

A única exceção foi a amostra A5 (KOH mufla), que apresentou superfície extremamente degradada, sendo difícil verificar a presença de poros (Figura 24). Essa destruição da matéria pode ser oriunda da ativação química com hidróxido de potássio combinada com a carbonização a alta temperatura, uma vez que a amostra que foi carbonizada a alta temperatura sem ativação – A2 (Carvão sem ativação) – não estava tão desconfigurada (Figuras 21 e 22) quanto a amostra A5 (KOH Mufla). Entretanto, esta mesma amostra, A5 (KOH mufla), mesmo com superfície degradada, apresentou capacidade de adsorção considerável (24,08 mg/g) e é possível que isso se justifique pela presença de poros menores, alguns podendo ser considerados mesoporos (Figura 25); esta foi a única amostra em que foi possível visualizar esta características.

É interessante ressaltar que a Figura 21, referente ao nabo carbonizado em micro-ondas sem ativação, apresenta superfície com diversidade de tamanho de poros e isso é um fator favorável para a ocorrência da adsorção.

Pode-se destacar, ainda, que o nabo *in natura* apresenta poros maiores que os adsorventes tratados, indicando que o processo de carbonização e ativação promoveram redução nos tamanhos dos poros da estrutura superficial do adsorvente.

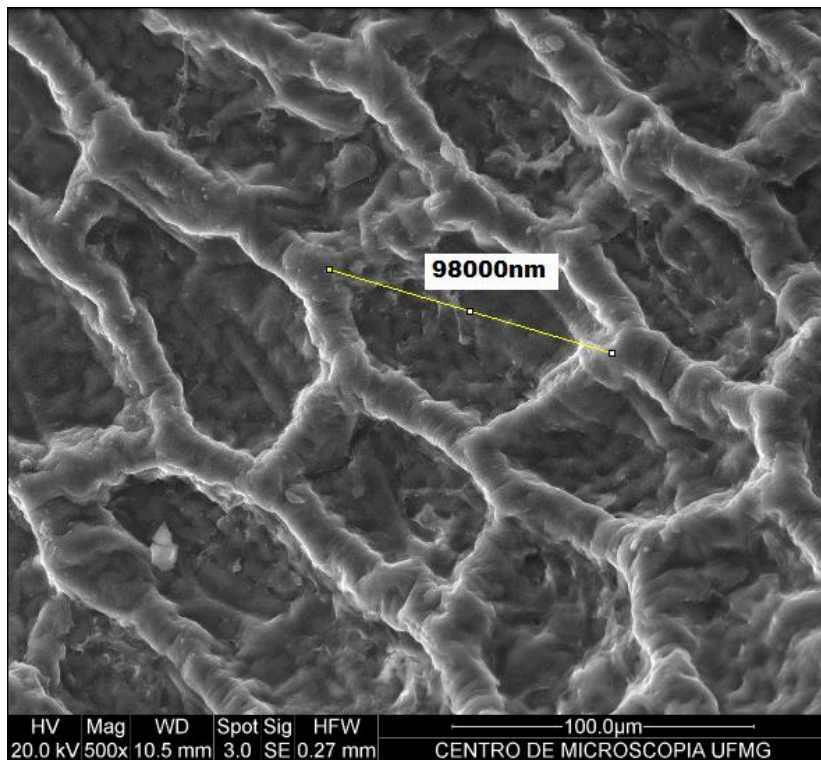


Figura 20: Micrografia da amostra A1 (Biosorvente - Nabo in natura)

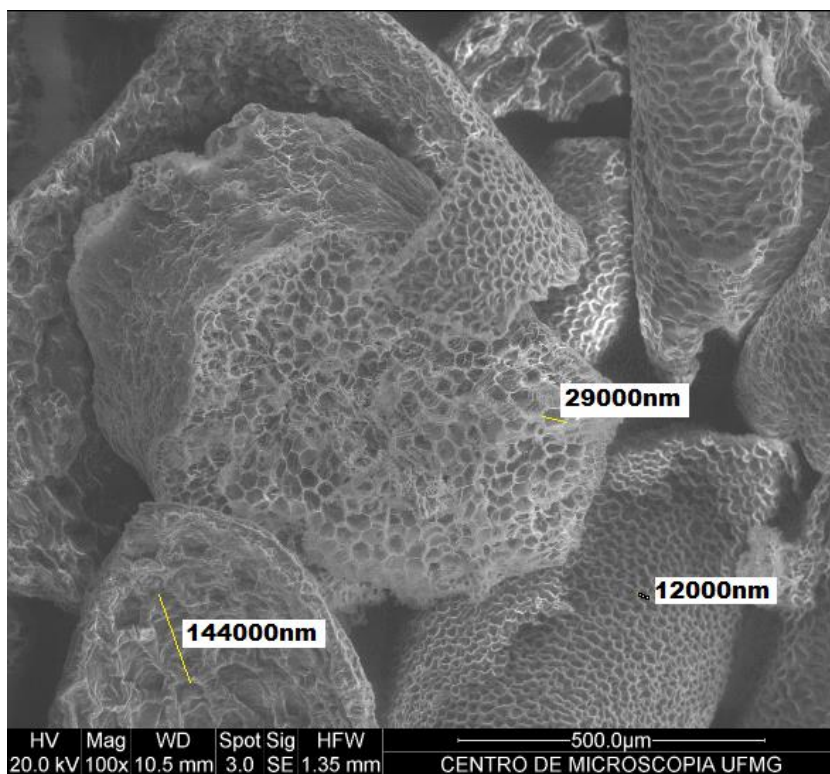


Figura 21: Micrografia do nabo forrageiro carbonizado em micro-ondas sem ativação

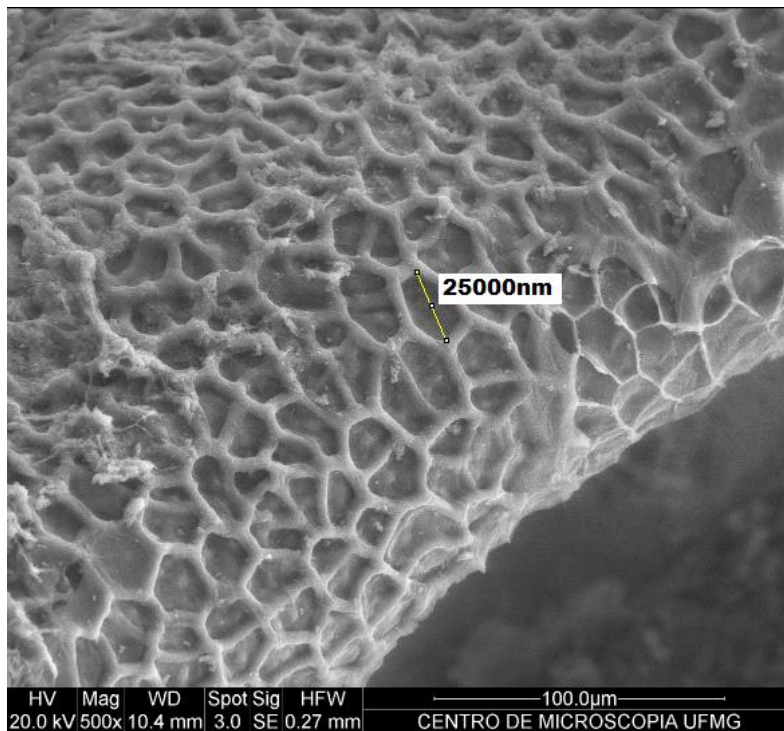


Figura 22: Micrografia da amostra A2 (Carvão sem ativação)

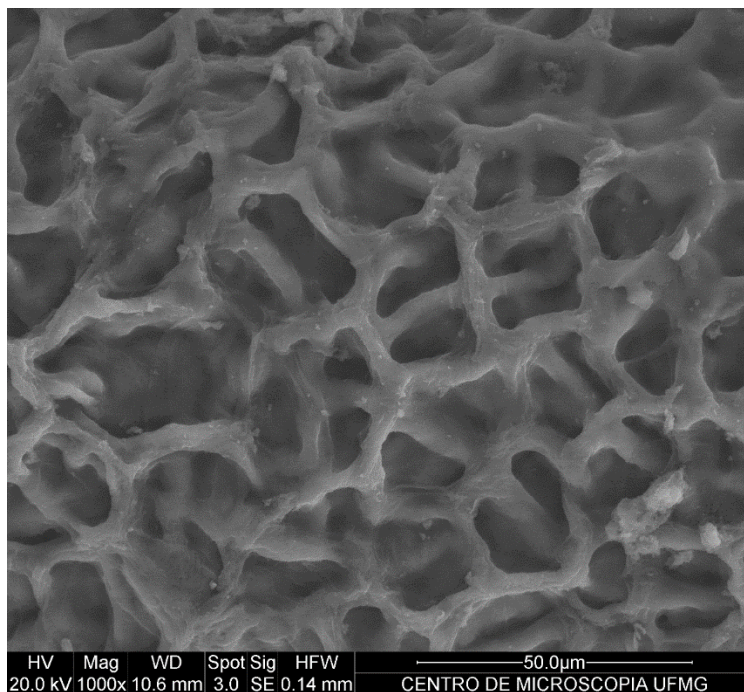


Figura 23: Micrografia da amostra A2 (Carvão sem ativação)

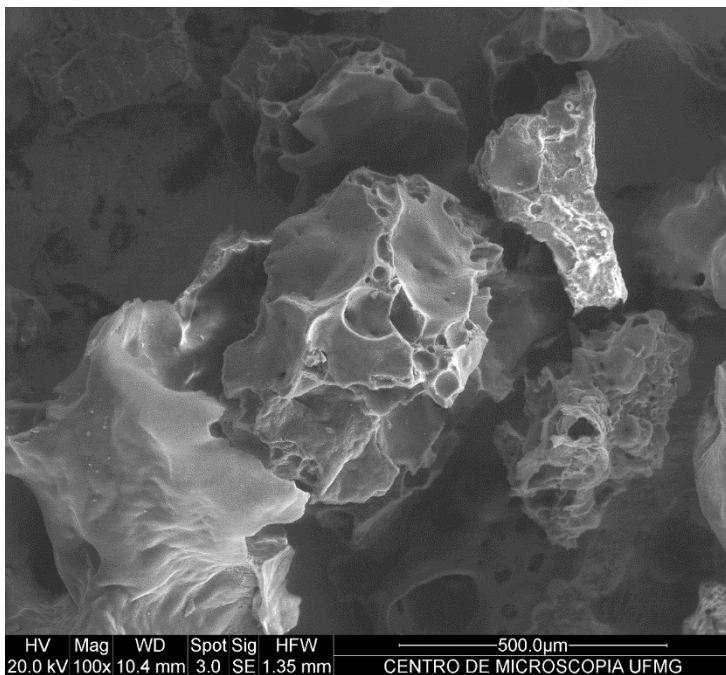


Figura 24: Micrografia da amostra A5 (KOH mufla)

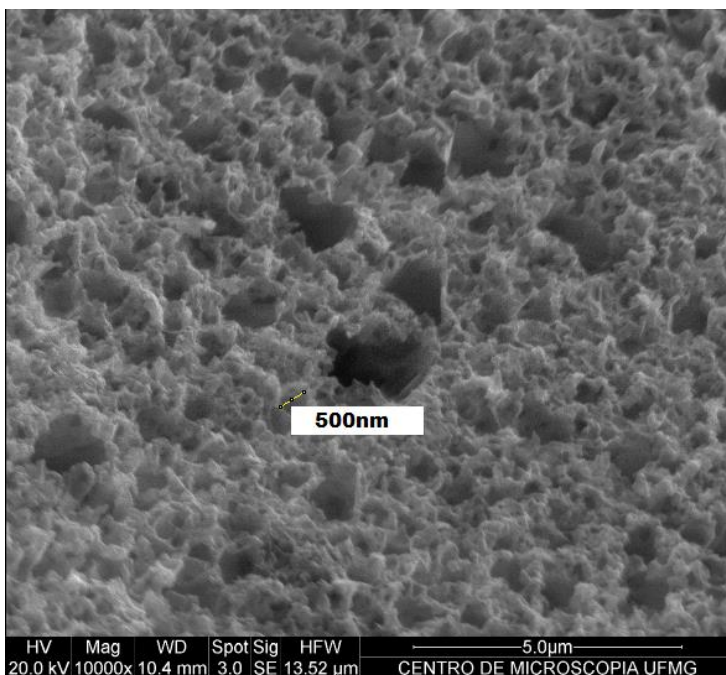


Figura 25: Micrografia da amostra A5 (KOH mufla)

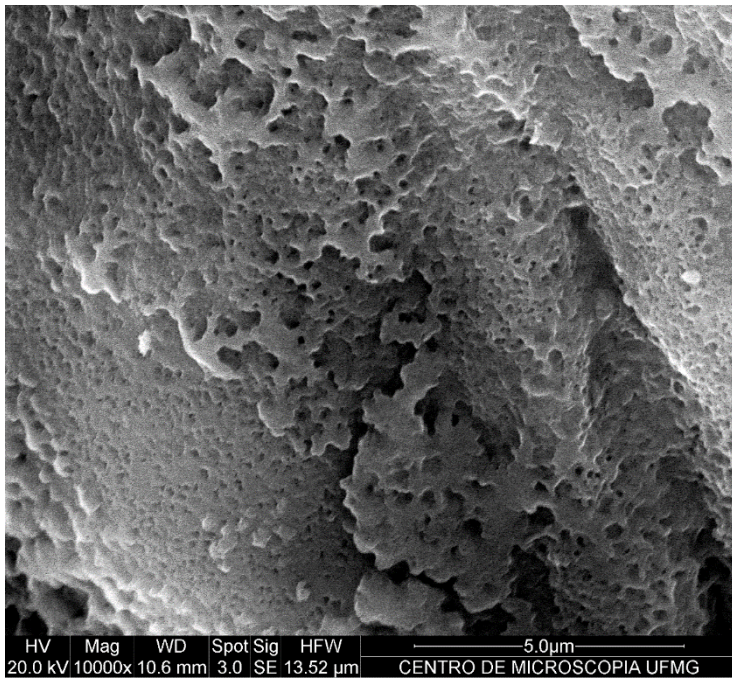


Figura 26: Micrografia da amostra A5 (KOH mufla)

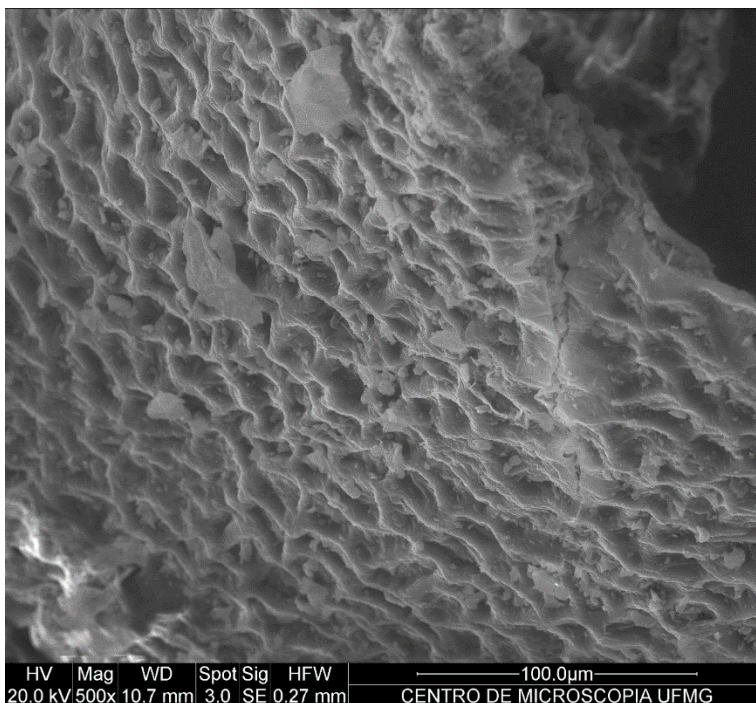


Figura 27: Micrografia da amostra A6 (KOH MW)

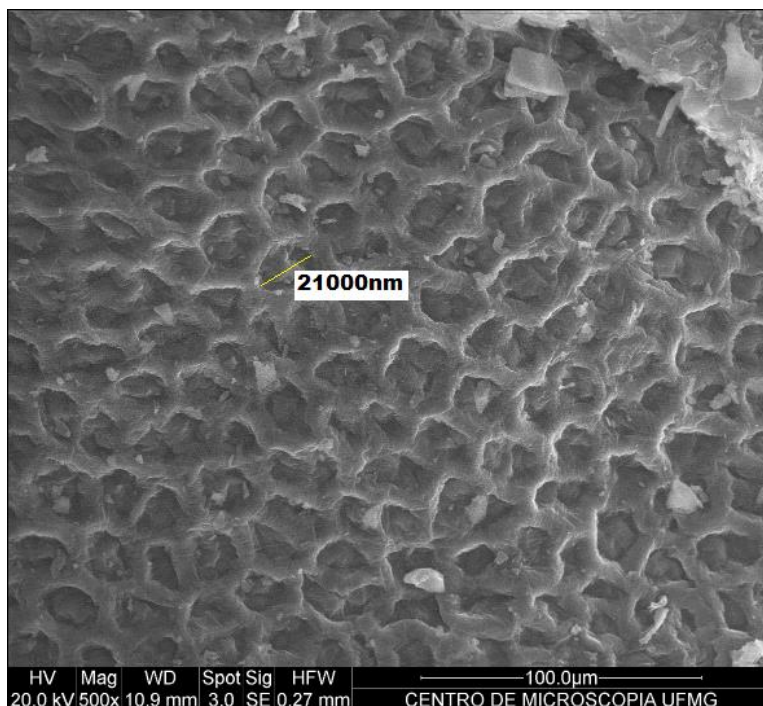


Figura 28: Micrografia da amostra A6 (KOH MW)

3.4.4 Fluorescência de raio-X (FRX)

Os espectros de fluorescência de raios-X das amostras A1 (Biosorvente – Nabo *in natura*) e A6 (KOH MW) estão representados nos anexos A, B e C. A análise qualitativa deste ensaio de caracterização mostrou a presença dos elementos inorgânicos (exceção do carbono) mais evidentes em cada amostra, conforme a Tabela 6.

Conclui-se que há diversos elementos em comum e com picos de alcances similares para as três amostras, tais como níquel, ferro, cálcio, enxofre, fósforo, alumínio, magnésio e oxigênio. Isso permite inferir que os processos de carbonização e ativação bem como a ocorrência da adsorção não promoveram variação significativa na concentração desses elementos.

Por se tratar de um material orgânico (vegetal), os altos teores de carbono encontrados eram esperados. Ressalta-se que esta é uma característica essencial para materiais precursores na produção de carvões.

Capítulo II: Avaliação de diferentes métodos de produção do adsorvente

Por ser o azul de metileno um corante que possui enxofre em sua estrutura, era esperada obtenção de um pico de maior área para o elemento enxofre no adsorvente analisado após ensaio adsorativo (uma vez que utilizaram-se massas iguais das amostras na caracterização). Ao fazer análise visual dos espectros, não é possível afirmar, com segurança, que esta diferença tenha sido evidenciada. Fazem-se necessárias ferramentas avançadas de análise semi-quantitativa que não foram abordadas neste estudo.

Tabela 6: Elementos identificados nas amostras por caracterização via FRX

	Alta Concentração	Média Concentração	Baixa concentração/Traços
A1 (Biosorvente – Nabo <i>in natura</i>)	Carbono (C)	-	Zinco (Zn), Níquel (Ni), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Cálcio (Ca), Potássio (K), Enxofre (S), Fósforo (P), Silício (Si), Alumínio (Al), Magnésio (Mg), Sódio (Na), Oxigênio (O)
A6 (KOH MW) Antes do ensaio de adsorção	Carbono (C)	-	Níquel (Ni), Ferro (Fe), Cálcio (Ca), Enxofre (S), Fósforo (P), Silício (Si), Alumínio (Al), Magnésio (Mg) e Oxigênio (O)
A6 (KOH MW) Depois do ensaio de adsorção	Carbono (C)	-	Zinco (Zn), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Ferro (Fe), Cálcio (Ca), Enxofre (S), Fósforo (P), Silício (Si), Alumínio (Al), Magnésio (Mg), Sódio (Na), Oxigênio (O)

Evidências similares foram obtidas pela análise de FRX feita por Ribeiro (2012), que, em estudo semi-quantitativo, também confirmou a presença de ferro, zinco, cobre e enxofre na torta de *Raphanus Sativus*, sendo o valor encontrado para o teor de S (~8%) três vezes superior ao obtido para outras tortas oleaginosas (pinhão manso, tremoço, pequi, girassol e mamona).

4 Conclusões

Através do estudo de diferentes tipos de ativação e carbonização do nabo forrageiro e de técnicas de caracterização empregadas para conhecimento das propriedades das amostras, pôde-se chegar às conclusões discriminados a seguir:

- os adsorventes que apresentaram melhor rendimento em massa foram os ativados com ácido fosfórico carbonizados em mufla e em micro-ondas,
- os adsorventes que apresentaram melhor capacidade de adsorção para o azul de metileno nos ensaios preliminares foram: A6 (KOH MW) e A8(NaOH MW) e A7 (NaOH mufla), sendo este último desconsiderado por ter apresentado baixíssimo rendimento.
- o melhor adsorvente, tendo em vista a combinação da capacidade de adsorção e rendimento razoável foi o A6 (KOH MW); sendo este o carvão selecionado para os estudos dos próximos capítulos.
- a análise termogravimétrica permitiu definir os estágios de degradação da matéria-prima bem como atribuir a que se devem as perdas mássicas (perda de umidade, decomposição da hemicelulose, decomposição da celulose e degradação lenta da lignina)
- a microscopia eletrônica de varredura mostrou que os materiais carbonizados por micro-ondas apresentam estrutura mais organizada do que os carvões produzidos em mufla (que sofrem destruição de sua estrutura devido à exposição a altas temperaturas) e que através do emprego desta técnica foi possível apenas identificação de macroporos (exceção para a amostra A5 (KOH mufla) em que evidenciou-se presença de estruturas mesoporosas).
- a espectroscopia na região do infra-vermelho permitiu: comparar os espectros da matéria-prima in natura e do carvão ativado, evidenciando diferenças oriundas do processo de carbonização e ativação; comparar as amostras de carvão antes e após a adsorção, evidenciando diferenças devidas ao

Capítulo II: Avaliação de diferentes métodos de produção do adsorvente

aprisionamento do corante na superfície do adsorvente e concluir que hidroxilas, amidas, aminas, carbonilas e grupos carboxílicos nos adsorventes analisados.

- a técnica de fluorescência de raios-X permitiu concluir que há diversos elementos em comum e com picos de alcances similares para as amostras analisadas, tais como níquel, ferro, cálcio, enxofre, fósforo, alumínio, magnésio e oxigênio.

Capítulo III: Influência das condições de adsorção

1 Introdução

Segundo HAGHSERESHT *et al.* (2002) a capacidade de adsorção de um líquido sobre um sólido depende de três fatores principais; 1º) a natureza do adsorvente e seu modo de ativação; 2º) a natureza do adsorvato e 3º) as condições do processo.

Portanto, este capítulo tem como objetivo principal investigar o efeito de algumas variáveis envolvidas nos ensaios de adsorção sobre os valores da capacidade de remoção do corante azul de metileno pelo adsorvente elaborado. Foram avaliados o efeito do tempo de contato, da concentração inicial de adsorvato, da granulometria e da dosagem do adsorvente.

Não foram estudados os efeitos da variação da temperatura no fenômeno da adsorção pois as moléculas de azul de metileno são termodegradáveis e a execução de ensaios a temperaturas maiores poderia acarretar resultados “mascarados” para a capacidade de adsorção uma vez que a clarificação da solução poderia estar sendo verificada em virtude da degradação térmica e não da ocorrência de adsorção.

Também não foram analisados efeitos da variação do pH da solução do adsorvato pois o ensaio efetuado em pH próximo ao da água destilada promoveu resultados satisfatórios sendo desnecessário gasto de reagentes para otimizar o processo. O fato do adsorvente apresentar bom desempenho em pH próximo ao neutro é vantajoso inclusive para indústrias que o utilizariam em larga escala, sem precisar adicionar substâncias aos efluentes, tornando o processo de tratamento da água mais simples e menos custoso.

2 Materiais e métodos

2.1 Matéria-prima

O resíduo-agroindustrial, nabo forrageiro, foi fornecido pela Biominas – MG. O azul de metileno e o hidróxido de potássio (85%) foram adquiridos da Synth (Diadema- São Paulo, Brasil).

2.2 Adsorvente empregado

O adsorvente utilizado foi o que apresentou melhor desempenho nos estudos de diferentes métodos de produção (Capítulo II), sendo, portanto, o A6 (KOH MW).

2.3 Ensaios de adsorção

Foram feitos ensaios em sistema de batelada para analisar a influência do tempo, da concentração inicial de adsorvato, da granulometria e da dosagem do adsorvente produzido no desempenho adsorptivo dos carvões. A metodologia empregada para estes ensaios está descrita nos subitens a seguir.

Os frascos de erlenmeyer contendo a solução de azul de metileno e o carvão ativado foram colocados em mesa agitadora (Nova Ética, modelo 109) e agitados a 110 rpm.

Durante os ensaios, foram coletadas alíquotas, cujas absorbâncias foram averiguadas por espectrofotômetro UV-Vis (GOLD S53UV-Vis Spectrophotometer) no comprimento de onda de maior absorção do azul de metileno, 665 nm. As concentrações das alíquotas foram inferidas de curvas de calibração com pontos de concentração e absorbância de azul de metileno definidas. As capacidades de adsorção do carvão, em função do tempo, foram avaliadas conforme a equação:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (22)$$

em que, C_i e C_t correspondem às concentrações iniciais no tempo t de contato do adsorvato com a solução (mg.L^{-1}), respectivamente; q_t é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ; V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente utilizada (g).

Os testes foram feitos em triplicatas, à temperatura ambiente de 25°C e em pH próximo ao neutro.

2.3.1 Efeitos do tempo de contato e da concentração inicial do corante

A avaliação do efeito da concentração do azul de metileno durante o processo adsorvivo foi realizada por ensaios de adsorção para as seguintes concentrações iniciais do corante: 100, 300 e 500 mg.L^{-1} . O tempo necessário para o processo de adsorção entrar em equilíbrio foi investigado por análises de alíquotas retiradas em tempos regulares durante 8 h de ensaio.

2.3.2 Efeitos da dosagem de carvão ativado

Os ensaios ocorreram em sistema de batelada com soluções aquosas de azul de metileno a 500 mg.L^{-1} . Para otimizar o processo de adsorção foram variadas as dosagens de adsorvente em 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 g para 100mL de solução a fim de descobrir a dosagem de adsorvente em que o carvão apresenta maior capacidade de adsorção.

Durante intervalos de tempo predeterminados (5, 10, 15, 30, 60 e 150 min), alíquotas de 3 mL foram tomadas.

2.3.3 Efeitos da granulometria do carvão ativado

Os testes ocorreram em sistema de batelada com soluções aquosas de azul de metileno a 500 mg.L^{-1} . O desempenho do carvão ativado foi investigado para quatro faixas granulométricas: a) partículas com diâmetros entre 0,85 a 0,425 mm (peneiradas em conjunto de malhas de 20 e 35 mesh); b) entre 0,425 a 0,250 mm (peneiradas em conjunto de malhas de 35 e 60 mesh); c) 0,250 a 0,15 mm (peneiradas

em conjunto de malhas de 60 e 100 mesh) e d) entre 0,85 a 0,15 mm (peneiradas em conjunto de malhas de 20 e 100 mesh).

Durante intervalos de tempo predeterminados (5, 10, 15, 30, 60 e 150 min), alíquotas de 3 mL foram tomadas.

3 Resultados e discussões

3.2 Efeitos do tempo de contato e da concentração inicial do corante

Os resultados da influência do tempo de contato e da concentração inicial do azul de metileno na capacidade de adsorção do carvão elaborado estão representados na Figura 29.

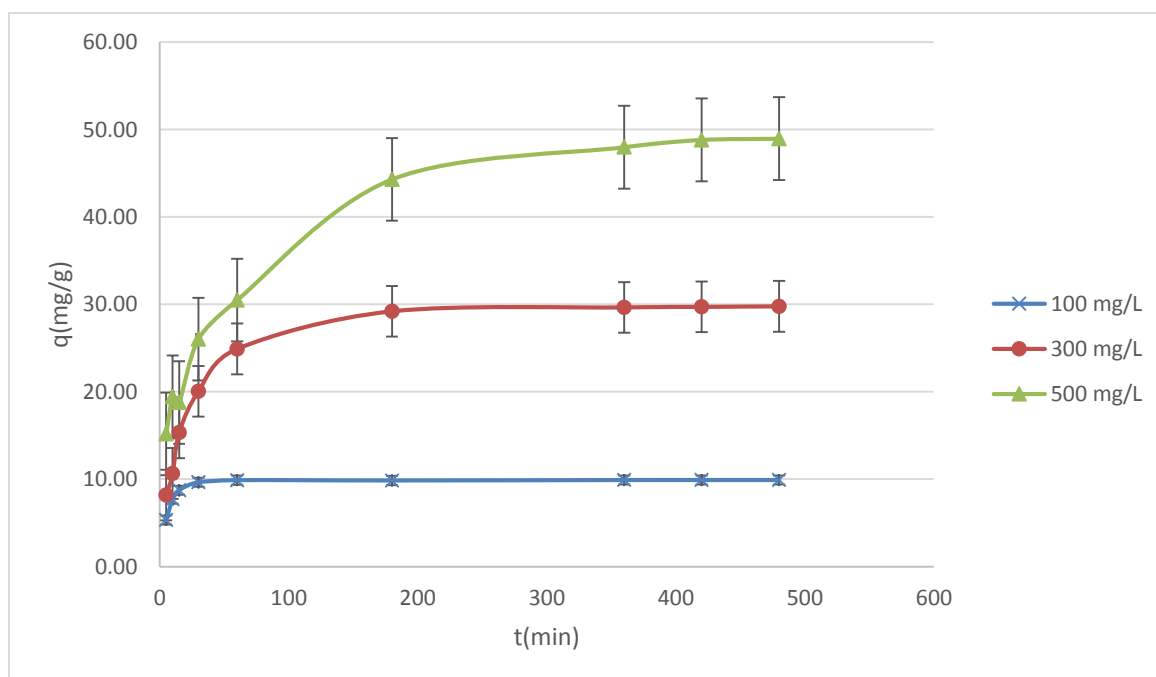


Figura 29: Capacidade de adsorção da amostra A6 (KOH MW) em diferentes concentrações iniciais, na temperatura de 25°C e pH próximo ao neutro

Capítulo III: Influência das condições de adsorção

A Figura 29 permite inferir que, conforme discutido por Lázaro *et al.* (2008), o processo de adsorção do azul de metileno é altamente dependente da sua concentração inicial. O aumento na concentração inicial do corante conduziu a um aumento na quantidade total adsorvida, dado o aumento correspondente na força motriz (gradiente de concentração) (FRANCA *et al.*, 2009; NUNES, 2009). A quantidade total de azul de metileno adsorvida aumentou de 9,90 para 48.96 mg.g⁻¹ conforme o aumento da concentração inicial da solução do adsorvato de 100 para 500 mg L⁻¹.

Os dados de adsorção do azul de metileno pelo carvão ativado demonstraram que um tempo de contato de 8 h garantiu o alcance das condições de equilíbrio para todas as amostras.

Em termos do coeficiente angular instantâneo (ou inclinação), as curvas podem ser divididas em três partes, sendo a primeira a de maior inclinação e a última de inclinação praticamente nula, o que indica o alcance do equilíbrio do sistema adsorvativo. Nos primeiros 30 min, que configuram a primeira parte, a velocidade de adsorção é maior e ocorre, para 100, 300 e 500 mg.L⁻¹, respectivamente, um alcance de 53, 67 e 97% do alcance da capacidade final de adsorção do corante. Na segunda parte (30 min < t < 180 min), a inclinação é atenuada e ocorrem mais 35% da adsorção do corante. A terceira parte (t > 180 min) configura o intervalo em que o equilíbrio é estabelecido e em que define-se a capacidade de adsorção final, equivalente ao alcance final da curva no eixo das ordenadas. O rápido aumento inicial de q_t pode ser atribuído a maior disponibilidade de sítios adsorvativos no carvão ativado e também ao maior gradiente de concentração entre solução e superfície do adsorvente. Ao final do processo, a adsorção torna-se mais lenta provavelmente devido a saturação dos sítios ativos e a redução da concentração do corante na solução.

O mesmo comportamento qualitativo foi observado em experimentos conduzidos em estudos prévios (CLARK *et al.*, 2012 e ALVES, 2012) empregando outros resíduos agrícolas (torta prensada de grãos de café defeituosos e sabugo de milho, respectivamente).

3.3 Efeitos da dosagem de carvão ativado

A influência da dosagem de adsorvente na eficiência da remoção do azul de metileno está sintetizada na Figura 30. Pode-se inferir que a eficiência da remoção aumentou com o aumento da dosagem de adsorvente utilizada. Isso pode ser atribuído ao fato de que, ao utilizar maior massa de adsorvente, há mais sítios ativos de adsorvente disponíveis e, portanto, maior massa de adsorvato será retirada da solução. Por outro lado, nota-se que, ao aumentar a massa de adsorvente utilizado, a quantidade de azul de metileno adsorvido por unidade de massa de carvão ativado apresentou aumento inicial para em seguida decrescer, indicando que a adição de grande massa no sistema não é interessante.

As curvas de capacidade de adsorção e percentual de remoção se cruzam em um ponto único (Figura 30), sendo este o ponto em que a eficiência de remoção do corante (eixo y secundário) e a quantidade removida por massa de carvão (eixo y primário) são proporcionados por um valor ótimo de dosagem (eixo x). Em situações de menor dosagem, a eficiência de remoção não foi satisfatória e, em situações de maiores dosagens, a capacidade de adsorção apresentou decréscimo indesejado. Logo, o valor ótimo obtido para a massa de adsorvente foi de 10g.L^{-1} (dosagem, dentre as testadas, que está mais próxima ao ponto de interseção), sendo esta a quantidade de massa adotada para execução dos experimentos seguintes.

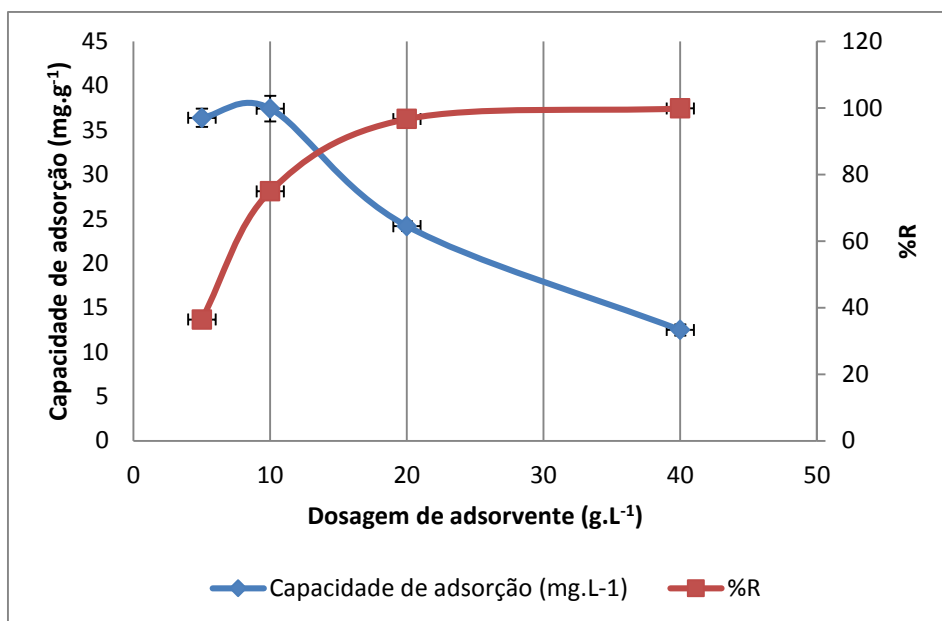


Figura 30: Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção de azul de metileno (25°C, concentração inicial de azul de metileno igual a 500mg.L⁻¹ e pH próximo ao neutro)

Os testes apresentaram boa reprodutibilidade, tendo, portanto, resultados confiáveis. Isso pode ser inferido a partir dos baixos valores obtidos para os desvios-padrão quando comparados aos valores das médias das capacidades de adsorção. Os desvios-padrão obtidos para as dosagens testadas estão representados pelas barras de erros na Figura 29.

3.4 Efeitos da granulometria do carvão ativado

Os resultados obtidos para as capacidades de adsorção, expressas pelo quociente das miligramas de corante adsorvidas pelos gramas de adsorvente utilizados, estão representados na Figura 31 e seus valores finais, calculados no intervalo de 150 min, estão representados na Tabela 7.

Capítulo III: Influência das condições de adsorção

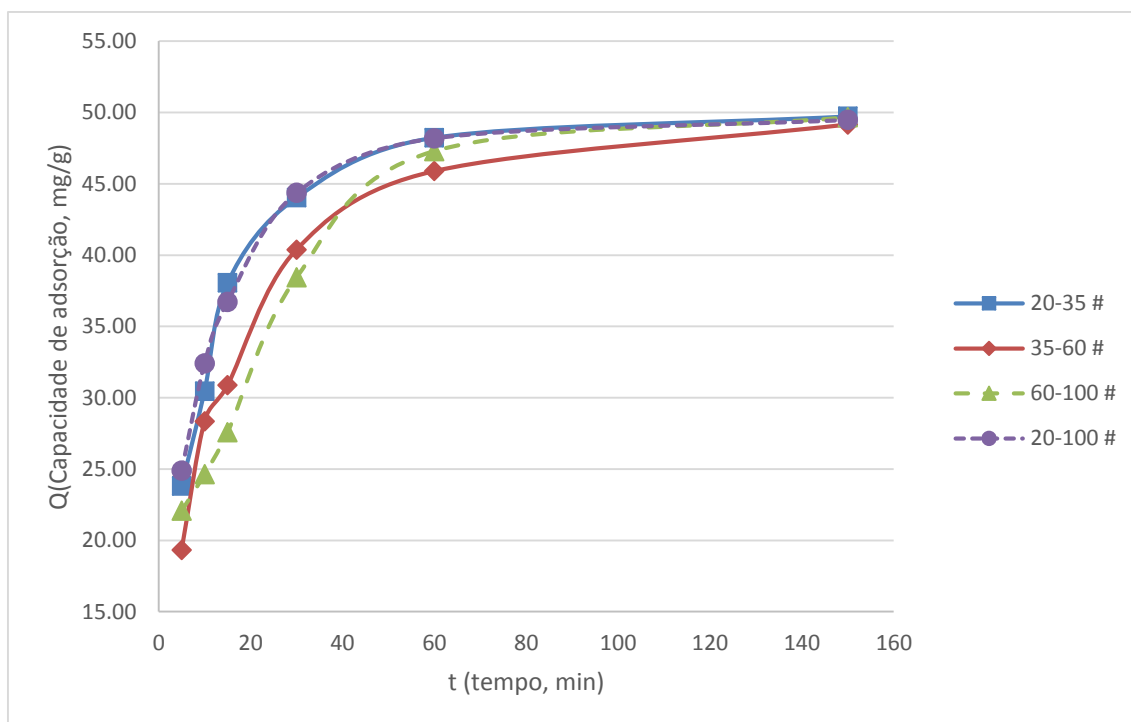


Figura 31: Capacidade de adsorção ao longo do tempo de ensaio

Tabela 7: Capacidades de adsorção obtidas no instante final do ensaio

Granulometria (mesh)	Capacidade de adsorção(mg/g)
20-35	49,73
35-60	49,16
60-100	49,66
20-100	49,48

Os dados tabelados e o formato das curvas seguem o padrão esperado e comprovam que o adsorvente, em todas as granulometrias estudadas, é eficiente para remover o corante. No entanto, nota-se que os valores obtidos para as capacidades de adsorção são extremamente próximos, o que evidencia que a alteração da granulometria não promoveu variação significativa no resultado final do processo de adsorção. Logo, a seleção da granulometria ótima a ser utilizada foi feita levando em consideração o rendimento das produções do carvão em cada uma das granulometrias testadas. Uma vez que a faixa de granulometria de partículas entre 20 e 100 mesh abrange todas as demais granulometrias testadas, conclui-se que possui maior rendimento em massa e que é, portanto, a faixa ideal de granulometria para realização dos ensaios.

Capítulo III: Influência das condições de adsorção

Foram obtidos baixos valores para os desvios-padrões quando comparados aos valores das médias das capacidades de adsorção. Os desvios-padrões obtidos para as granulometrias testadas estão representados na Figura 32, que comprova a boa reprodutibilidade dos testes e confirma a confiabilidade dos resultados obtidos.

NUNES (2009) estudou os efeitos da granulometria de carvão produzido a partir de nabo forrageiro para adsorver azul de metileno; análise bastante similar a abordada neste item (mesma matéria-prima e mesmo adsorvato, apenas diferentes tipos de tratamento e carbonização) e também concluiu que o tamanho das partículas adsorventes não influenciou significativamente na remoção do corante. Isso não corresponde ao esperado, uma vez que estudos anteriores da adsorção de azul de metileno indicam que quanto menor a granulometria do material adsorvente, melhor a sua adsorção, por proporcionar uma maior superfície de contato e acesso aos poros do material (LÁZARO *et al.*, 2008). Em geral isso se verifica até o ponto em que o carvão torna-se tão fino que sua densidade passa a ser menor que a da solução e então o adsorvente passa a flutuar, não tendo contato efetivo com o adsorvato e promovendo queda de capacidade adsorptiva, como notado em estudo feito por CLARK *et al.* (2012). Isso não se verificou no presente estudo pois provavelmente o material, mesmo em granulometrias menores, foi capaz de se misturar bem com a solução de adsorvato.

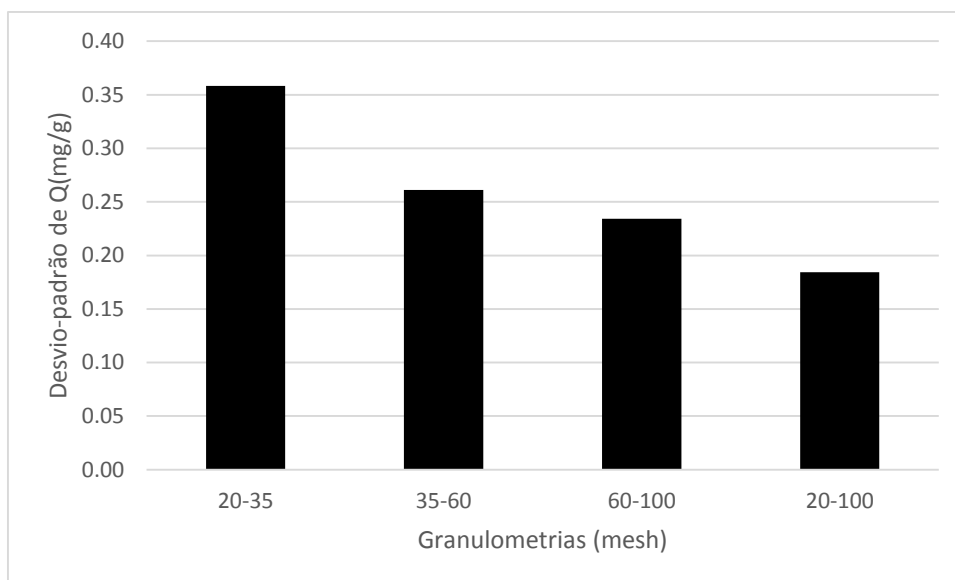


Figura 32: Desvios-padrões obtidos para as capacidades de adsorção dos carvões testados em diferentes granulometrias

4 Conclusões

Os estudos deste capítulo permitiram verificar a influência dos parâmetros: tempo, concentração inicial do corante, dosagem do adsorvente e granulometria do adsorvente sobre os valores de capacidade de adsorção do azul de metileno pelo carvão ativado produzido.

Os valores da capacidade de adsorção aumentaram de acordo com o aumento da concentração do corante em solução.

A dosagem do adsorvente que forneceu maior capacidade de adsorção associada ao maior percentual adsorvido foi de 10 g.L^{-1} em solução de azul de metileno com concentração inicial de 500 mg.L^{-1} .

A variação da granulometria do adsorvente não causou efeito significativo na eficiência da adsorção e, portanto, foi selecionada a granulometria de maior rendimento produtivo, sendo esta correspondente à faixa de partículas de tamanho entre 20 e 100 mesh.

Capítulo III: Influência das condições de adsorção

Os resultados obtidos neste estudo permitem a aplicação das condições ótimas em processos de remoção do azul de metileno pelo emprego do carvão ativado produzido.

Capítulo IV: Cinética de adsorção

1 Introdução

O termo cinética trata das mudanças nas propriedades químicas ou físicas do processo com o tempo. A análise da cinética de adsorção é utilizada para projetar modelos eficazes e rápidos de adsorção (KUMAR *et al.*, 2005). Assim, os modelos cinéticos são empregados para descrever o comportamento do adsorvente e do mecanismo que controla o processo de adsorção.

Neste capítulo o objetivo principal foi examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção do azul de metileno em solução. As equações dos modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e de difusão intrapartícula foram utilizadas neste estudo. Ensaios de adsorção em batelada foram realizados para as soluções puras em diferentes concentrações do corante.

2 Materiais e métodos

2.1 Matéria-prima

O resíduo-agroindustrial, nabo forrageiro, foi fornecido pela Biominas – MG. O azul de metileno e o hidróxido de potássio (85%) foram adquiridos da Synth (Diadema - São Paulo, Brasil).

2.2 Adsorvente empregado

O adsorvente utilizado foi o que apresentou melhor desempenho nos estudos de diferentes métodos de produção (Capítulo II), sendo, portanto, o A6 (KOH MW).

2.3 Ensaios de adsorção

Ensaios de adsorção foram feitos em sistema de batelada (TITUS *et al.*, 2003) com soluções aquosas de azul de metileno.

A dosagem empregada do material adsorvente nas soluções (em pH próximo ao neutro) foi de 10g.L⁻¹ e a granulometria do carvão ativado estava entre 0,85 e 0,15 mm (peneiradas em conjunto de malhas de 20 e 100 mesh). Os recipientes utilizados foram frascos erlenmeyers de 250 mL acoplados a uma mesa (Nova ética, modelo 109) com agitação constante de 110 rpm; sendo esta uma metodologia adaptada de Clark *et al.* (2012).

Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 25°C. Durante intervalos de tempo predeterminados (5, 15, 30, 60, 180, 360, 420 e 480 min) alíquotas de 3 mL foram tomadas. Os valores de concentração inicial do corante variaram em 100, 300 e 500 mg.L⁻¹.

A averiguação das absorvâncias das alíquotas foi feita por espectrofotômetro (GOLD S53UV-Vis Spectrophotometer) no comprimento de onda de maior absorvância do azul de metileno, 665 nm. As concentrações das alíquotas foram inferidas de curvas de calibração com pontos de concentração e absorvância de azul de metileno definidas. As capacidades de adsorção do carvão, em função do tempo, foram avaliadas conforme a equação:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (23)$$

em que, C_i e C_t correspondem às concentrações iniciais e no tempo t do adsorvato na solução (mg.L⁻¹), respectivamente; q_t é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ; V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente utilizada (g).

Os testes foram feitos em triplicatas.

2.4 Ajuste de modelos

Os modelos avaliados foram os de pseudo primeira-ordem e o de pseudo segunda-ordem. Os ajustes dos modelos cinéticos foram feitos por regressão não linear usando o software Statistica 8.0 (Statsoft®) em um intervalo de 95% de confiança. Para obter os valores dos saques iniciais referentes aos parâmetros dos modelos não lineares, as equações linearizadas também foram empregadas.

A fim de investigar a taxa de limitação no processo de adsorção, o modelo linear de Difusão intrapartícula foi empregado. As equações dos respectivos modelos estão apresentadas na Revisão Bibliográfica (Capítulo I).

A avaliação dos ajustes dos modelos aos dados experimentais foi realizada com base no coeficiente de determinação (R^2) e também pelo NRMS (Normalized Root Mean Square), conforme equação:

$$NRMS (\%) = 100 \sqrt{\sum \left[\frac{(q_{t_{exp}} - q_{t_{calc}})}{q_{t_{exp}}} \right]^2} / N \quad (24)$$

Sendo q_t , calculado e experimental, a capacidade de adsorção em função do tempo, e N o número de pontos experimentais. Os valores desejáveis para os parâmetro R^2 e NRMS estão, respectivamente, nas faixas entre 0,95 e 1 (ideal) e entre 5 e 0 (ideal) (ALVES, 2012).

3 Resultados e discussões

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados dos parâmetros cinéticos dos ajustes dos modelos. Os valores de R^2 e NRMS são correspondentes à qualificação da qualidade dos ajustes. Os demais parâmetros foram obtidos por ajuste linear e utilizados para aplicação das equações não-lineares ou são importantes valores que as equações não-lineares permitiram conhecer.

Capítulo IV: Cinética de adsorção

Tabela 8: Parâmetros dos modelos cinéticos calculados para descrever o processo de adsorção do azul de metileno pelo adsorvente elaborado a temperatura de 25 °C e pH próximo ao neutro

	Concentração Inicial azul de metileno (mg.L ⁻¹)		
Modelos cinéticos	100	300	500
qe experimental	9,918	29,740	48,826
Pseudo 1ª Ordem (Linear)			
<i>qe calculado</i>	0,864	15,115	36,650
<i>K₁ (h⁻¹)</i>	0,006	0,012	0,012
<i>R²</i>	0,543	0,971	0,968
<i>NRMS (%)</i>	32,029	22,986	17,754
Pseudo 1ª Ordem (Não-linear)			
<i>qe calculado (mg.g⁻¹)</i>	9,856	28,990	46,001
<i>R²</i>	0,993	0,959	0,839
<i>NRMS (%)</i>	0,510	4,492	8,187
Pseudo 2ª Ordem (Linear)			
<i>K₂ (g.mg⁻¹.h⁻¹)</i>	0,051	0,002	0,001
<i>qe calculado (mg.g⁻¹)</i>	9,965	30,795	51,098
<i>R²</i>	0,9999	0,9998	0,9981
<i>NRMS (%)</i>	2,903	2,865	6,199
Pseudo 2ª Ordem (Não-linear)			
<i>qe calculado (mg.g⁻¹)</i>	10,191	30,973	46,001
<i>R²</i>	0,948	0,988	0,927
<i>NRMS (%)</i>	1,357	2,844	5,704
Difusão Intrapartícula			
<i>ki (mg/gh^{0.5})</i>	0,119	0,967	1,683
<i>C</i>	7,785	11,462	15,442
<i>R²</i>	0,433	0,811	0,945

Para facilitar a avaliação do modelo cinético e da equação que forneceram o melhor ajuste aos dados experimentais, o gráfico R² versus NRMS % foi plotado. Os valores acima de 0,95 (R²) e abaixo de 5 (NRMS%) são indicativos de bons ajustes. Por isso, conforme demonstrado na Figura 33, esses devem estar contidos, preferencialmente, no 4º quadrante.

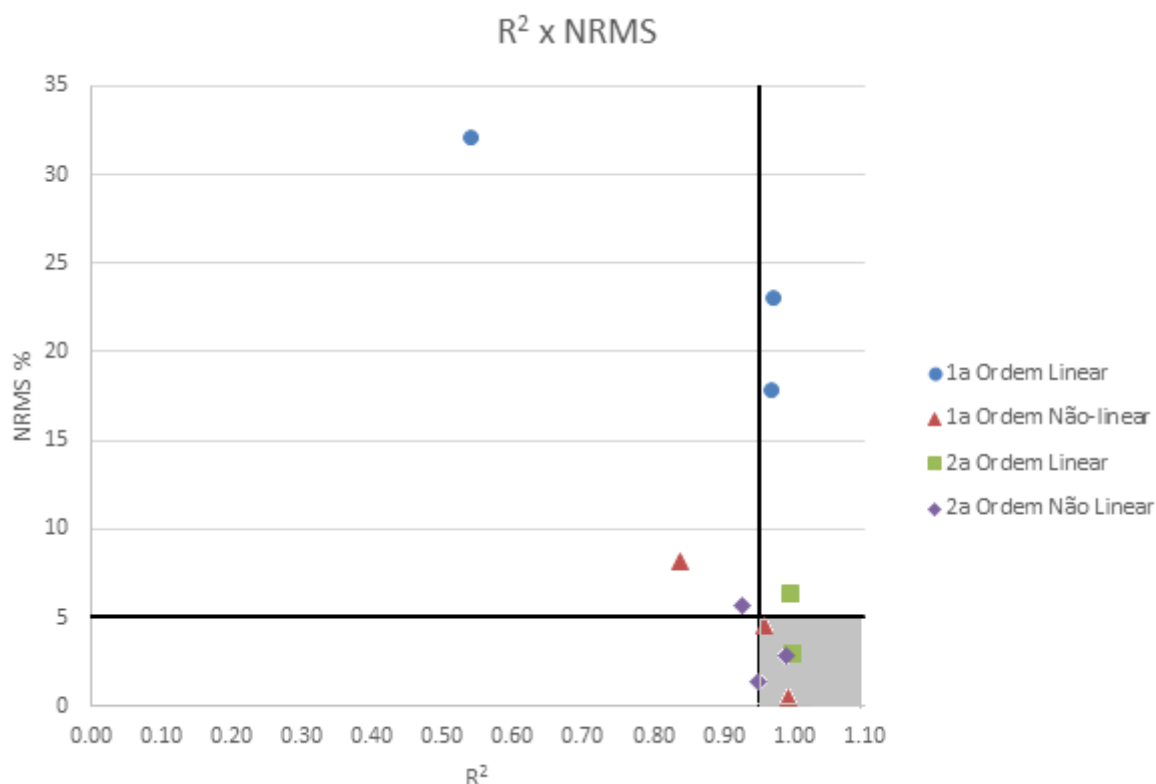


Figura 33: Valores de NRMS e R^2 plotados para verificação da qualidade dos ajustes aos modelos cinéticos

A partir da Figura 33, pode-se concluir que os ajustes de pseudo segunda-ordem (tanto linear quanto não linear) foram melhores que os ajustes de pseudo-primeira ordem uma vez que apresentam pontos mais próximos à região destacada no quarto quadrante, ou seja, revelaram melhores valores para os parâmetros R^2 e NRMS.

O modelo de pseudo segunda-ordem descreve bem processos de adsorção química, envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica (HO & MCKAY, 2000; HO, 2006); isso confirma que a ativação utilizada no presente estudo (via utilização de hidróxido de potássio) foi, de fato, eficiente.

De forma geral, os modelos de primeira ordem descrevem melhor processos em que as interações físicas sejam predominantes. No entanto, o modelo de pseudo segunda ordem também supõe que as duas interações (química e física) estejam ocorrendo, em série ou em paralelo, sendo uma mais rápida, fazendo com que o equilíbrio seja

Capítulo IV: Cinética de adsorção

alcançado rapidamente, e outra mais lenta, que pode continuar por um longo período de tempo (BEHNAMFARD & SALARIRAD, 2009).

Esse modelo tem sido aplicado com sucesso para a descrição da cinética de adsorção de uma variedade de adsorvatos em processos de quimissorção, envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato e troca iônica (HO, 2006). O bom ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem sugere a adsorção química como passo limitante e não a transferência de massa nos estágios iniciais do processo, seguida pelo fenômeno de difusão intrapartícula nos estágios finais (NCIBI *et al.*, 2008).

Fenômeno similar foi observado em estudos realizados por Bulut & Aydin (2006) e Ncibi *et al.* (2007) e Nunes (2009) nos quais o modelo cinético de pseudo segunda-ordem apresentou melhor aplicabilidade para o processo de adsorção do azul de metileno.

A fim de interpretar os diferentes mecanismos que descrevem o processo de adsorção do azul de metileno em soluções aquosas, também foi avaliado o modelo de difusão intrapartícula. A curva q_t versus $t^{0.5}$ foi plotada, conforme a Figura 34.

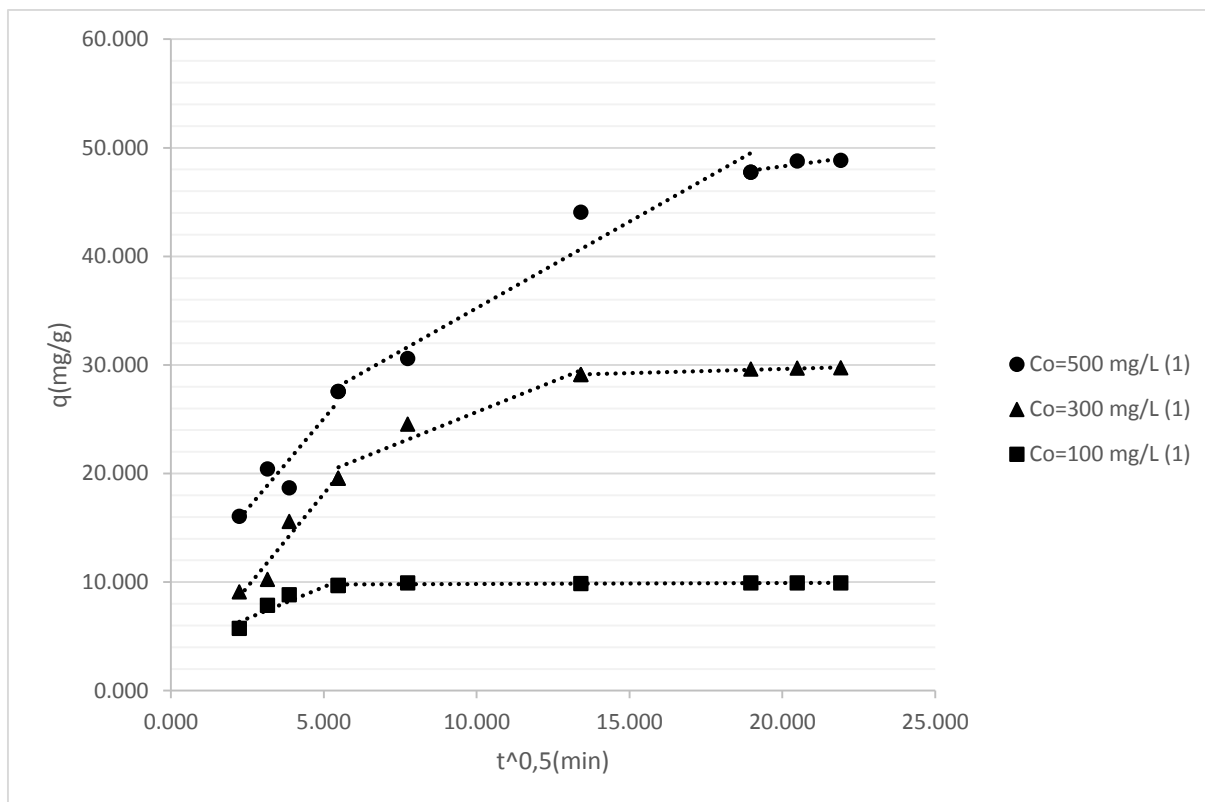


Figura 34: Cinética de difusão intrapartícula para o azul de metileno a diferentes concentrações iniciais

É possível inferir que o aumento da concentração do adsorvato ocasionou aumento da taxa de difusão intrapartícula (devido aos maiores valores encontrados para o parâmetro K_i em concentrações mais altas). Este efeito pode ser atribuído ao correspondente aumento da força motriz para a transferência de massa entre a solução e o adsorvente (CLARK *et al.*, 2012).

As curvas de difusão intrapartícula mostram que, a medida em que a concentração inicial de azul de metileno aumenta, surge a tendência do gráfico em formar três patamares (na concentração de 100 mg.L⁻¹ havia apenas dois patamares definidos e, nas concentrações de 300 e 500, evidenciou-se a presença do terceiro patamar). Quando há dois patamares, a adsorção é caracterizada pela ruptura da resistência da camada limite do adsorvente, aprisionamento do corante na superfície do carvão e pelo momento de equilíbrio. Quando nota-se a presença de um patamar intermediário, a adsorção passa a ser descrita também pelo processo de difusão. Isso significa que,

após romper a barreira externa da camada limite, o adsorvato percorreu um caminho interno até alcance dos poros.

A resistência apresentada pela camada limite do adsorvente, representada pelo primeiro patamar de inclinação, significa a dificuldade que a molécula de corante encontra para chegar até a superfície do carvão ativado. Esta inclinação aumenta conforme a concentração de azul de metileno torna-se maior pois há crescimento da força motriz, ou seja, mais moléculas de adsorvato competem para alcance da superfície do adsorvente. É interessante ressaltar que, por ser representada pela reta de maior coeficiente angular, a primeira fase representa a maior resistência ao fluxo do adsorvato do meio externo até o poro do carvão, indicando que a camada limite é a maior barreira para este percurso. O segundo patamar, ou segunda fase, representa a resistência intrapartícula, ou seja, a dificuldade apresentada para que a molécula de adsorvato se locomova da superfície do adsorvente até o os poros e sítios ativos. Essa resistência também cresce em proporção direta com a concentração do corante devido ao aumento do gradiente de concentrações, que ocasiona o preenchimento mais veloz dos poros e conseqüente aumento da resistência à difusão. Outro fator que aumenta a resistência difusiva é a predominância de estrutura microporosa; os pequenos poros causam impedimento estérico para o fluxo interno da molécula de corante no carvão ativado e isso é mais evidente em casos nos quais as moléculas de adsorvato são maiores que os poros do adsorvente. Para o estudo em questão, a difusão intrapartícula apresenta menor resistência (menor inclinação) do que a camada limite. Há ainda a presença de um último patamar, com coeficiente angular próximo a zero, representativo do momento de equilíbrio, que indica o momento em que o adsorvente atingiu sua máxima capacidade de adsorção e em que as velocidades de adsorção e dessorção se igualam.

4 Conclusões

Através dos estudos cinéticos e dos ajustes de modelos, pôde-se concluir que os ajustes de pseudo segunda-ordem (tanto linear quanto não linear) foram melhores que

Capítulo IV: Cinética de adsorção

os ajustes de pseudo primeira-ordem e isso confirma que a ativação utilizada no presente estudo (via utilização de hidróxido de potássio) foi eficiente uma vez que o modelo de pseudo segunda-ordem descreve bem processos de adsorção química, envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica (HO & MCKAY, 2000; HO, 2006).

O estudo de ajustes lineares à equação do modelo de difusão intrapartícula permitiu verificar que os mecanismos de ruptura da barreira apresentada pela camada limite e pela difusão intrapartícula estão presentes no processo de adsorção, antes do alcance do equilíbrio. Também foi possível inferir que um aumento na concentração inicial de corante, promoveu aumento dos valores das resistências à esses mecanismos, devido ao aumento do gradiente de concentrações entre solução e adsorvente e à maior competitividade de moléculas de azul de metileno por poros e sítios ativos.

Capítulo V: Equilíbrio de adsorção

1 Introdução

O equilíbrio de adsorção de componentes puros é um fator essencial para o entendimento de como os adsorvatos interagem com os adsorventes. As informações conferidas por esta análise constituem o primeiro dado experimental, que é geralmente usado como uma janela para discriminar, entre diferentes carvões ativados e diferentes parâmetros, o mais apropriado para uma determinada aplicação, além de possibilitar otimização dos procedimentos operacionais (DO, 1998; MORENO-CASTILLA, 2004; ALLEN *et al.*, 2004; ZAFAR *et al.*, 2006).

O procedimento experimental para avaliar quantitativamente a adsorção através das isotermas é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações com massa fixa do adsorvente até atingir o equilíbrio. Através das leituras em espectrofotômetro das alíquotas das soluções, tomadas de tempos em tempos, pode-se obter a concentração em solução (C em mg.L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido (q , em mg.g^{-1}). Os gráficos traçados quando o equilíbrio é estabelecido são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informação importante sobre o processo de adsorção (PERRY & GREEN, 1998).

Ensaio de equilíbrio de adsorção em batelada foram conduzidos para remover azul de metileno em soluções aquosas por carvão ativado elaborado a partir do nabo forrageiro. Os dados de equilíbrio foram avaliados com base nas isotermas de Freundlich, Langmuir e Temkin.

2 Materiais e métodos

2.1 Matéria-prima

O resíduo-agroindustrial, nabo forrageiro, foi fornecido pela Biominas – MG. O azul de metileno e o hidróxido de potássio (85%) foram adquiridos da Synth (Diadema-São Paulo, Brasil).

2.2 Adsorvente empregado

O adsorvente utilizado foi o que apresentou melhor desempenho nos estudos de diferentes métodos de produção (Capítulo II), sendo, portanto, o A6 (KOH MW).

2.3 Ensaios de adsorção

Os ensaios de equilíbrio, feitos em triplicatas, ocorreram em sistema de batelada com dosagem de carvão igual a 1,0 grama para cada 100 mL de solução e granulometria de adsorvente entre 0,85 e 0,15 mm (peneiradas em conjunto de malhas de 20 e 100 mesh). O desempenho do carvão ativado foi investigado após 480 min de agitação (tempo gasto para atingir o equilíbrio) para soluções aquosas de azul de metileno nas concentrações iniciais de 100, 300, 400, 450, 500 e 600 mg.L⁻¹.

Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 25 °C, sobre mesa agitadora (Nova Ética, modelo 109) e agitados a 110 rpm. Ao final de 480 min, alíquotas de 3 mL foram tomadas.

2.4 Ajuste de modelos

Os dados experimentais foram analisados conforme as equações das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin. Os ajustes por regressão não-linear foram feitos via utilização do software Statistica 8.0 (Statsoft®) a um intervalo de 95% de confiança.

Para obter os valores dos saques iniciais referentes aos parâmetros dos modelos não lineares, as equações linearizadas também foram empregadas.

A avaliação dos ajustes dos modelos aos dados experimentais foi realizada com base no coeficiente de determinação (R^2) e também pelo NRMS (Normalized Root Mean Square), conforme equação:

$$NRMS(\%) = 100 \sqrt{\sum \left[\frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})}{q_{exp}} \right]^2} / N \quad (25)$$

Sendo o q_e , calculado e experimental, a capacidade de adsorção no equilíbrio e o N o número de pontos experimentais.

O parâmetro da capacidade máxima de adsorção de Langmuir (q_m) na remoção do azul de metileno foi utilizado para comparar o desempenho entre os adsorventes descritos na literatura com o elaborado no presente estudo.

A fim de examinar o modelo de equilíbrio que melhor se ajustou aos dados experimentais, o gráfico R^2 versus NRMS % foi plotado. Os valores acima de 0,95 (R^2) e abaixo de 5 (NRMS%) são indicativos de bons ajustes.

3 Resultados e discussões

Ao compararmos as isotermas plotadas no gráfico representado na Figura 35 com a Figura 6 contida no Capítulo I (Revisão de literatura), conclui-se que todos os ajustes apresentaram formato de adsorção favorável. A Figura 35 permite, ainda, avaliar os ajustes dos modelos.

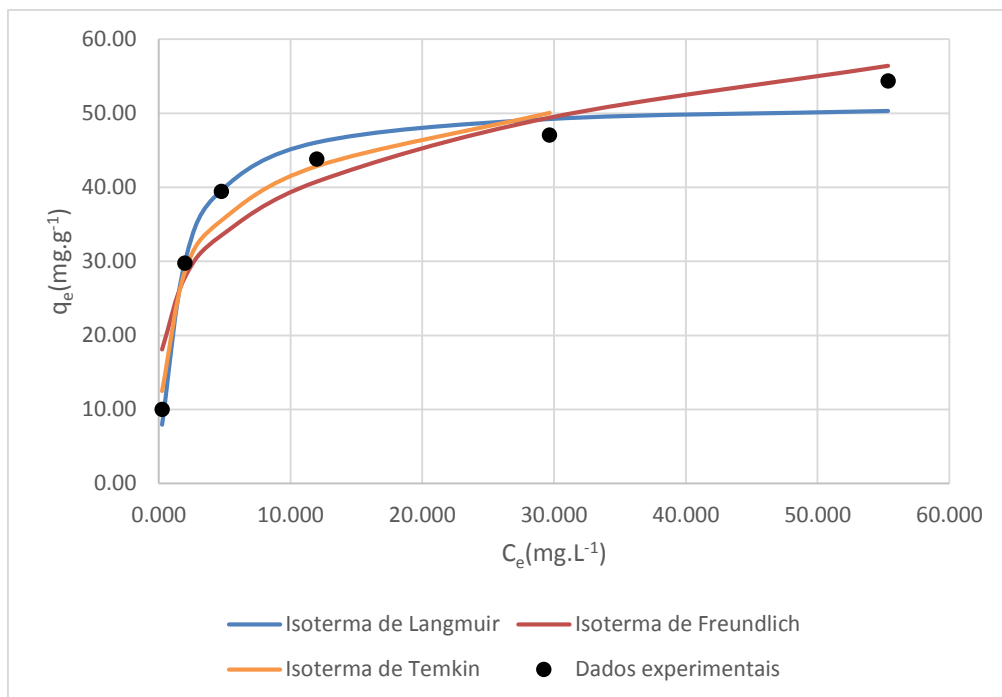


Figura 35: Ajuste dos modelos de Isotermas de Langmuir, Temkin e Freundlich aos dados experimentais

Os resultados (parâmetros, coeficientes e qualidade de ajuste) obtidos pela aplicação das equações dos modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Temkin estão sintetizados na Tabela 9.

Capítulo V: Equilíbrio de adsorção

Tabela 9: Parâmetros dos modelos de equilíbrio calculados para descrever o processo de adsorção do azul de metileno pelo adsorvente elaborado a temperatura de 25 °C e pH próximo ao neutro

Langmuir (Linear)	
q_{\max}	48,3750
K_L	0,0004
R^2	0,9973
NRMS	2,495
Langmuir (Não linear)	
$K_L(\text{L.mg}^{-1})$	0,690
$q_m (\text{mg.g}^{-1})$	51,625
R^2	0,975
NRMS %	3,844
Freundlich (Linear)	
n^{-1}	0,299
k_F	19,337
R^2	0,882
NRMS %	8,027
Freundlich (Não linear)	
$K_F [\text{mg.g}^{-1}(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n}]$	24,048
n^{-1}	0,212
R^2	0,8995
NRMS %	13,879
Temkin (Não linear)	
$K_T (\text{L.mg}^{-1})$	18,276
a_T	7,948
R^2	0,973
NRMS %	4,649

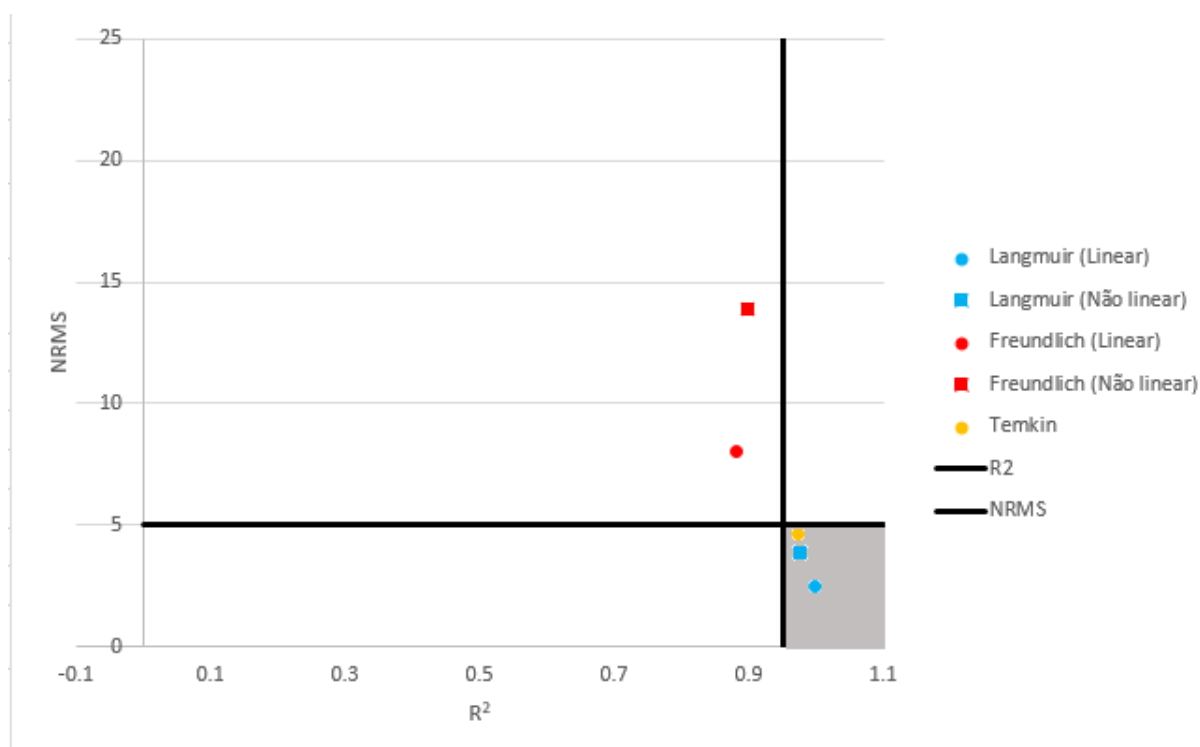


Figura 36: Valores de NRMS e R^2 plotados para verificação da qualidade dos ajustes às isotermas

Por análise análoga àquela feita para verificação da qualidade dos ajustes dos modelos cinéticos, foi estudada a adequação das Isotermas aos dados experimentais.

Os valores acima de 0,95 (R^2) e abaixo de 5 (NRMS%) são indicativos de bons ajustes. Por isso, conforme demonstrado na Figura 36, esses devem estar contidos, preferencialmente, no 4º quadrante. Pode-se inferir que as equações que apresentaram melhores valores para esses parâmetros foram as de Langmuir (melhor) e de Temkin (2ª melhor).

O modelo de Langmuir está associado à adsorção homogênea e em monocamada, característico de processos químicos que denotam uma maior seletividade (GÜRSES *et al.*, 2004). A natureza homogênea do processo de adsorção e a presença de interações químicas são confirmadas pelo modelo de Temkin, que é caracterizado pela distribuição uniforme da energia de ligação do processo (MANE *et al.*, 2007; HAMDAOUI *et al.*, 2008).

Capítulo V: Equilíbrio de adsorção

As constantes K_T de Temkin e b de Langmuir correspondem, respectivamente, à energia máxima de ligação e ao calor adsorptivo. O ajuste à Isoterma de Langmuir permite o conhecimento de um parâmetro importante, a capacidade máxima de adsorção (q_m). A Tabela 10 compara os valores obtidos para a máxima capacidade de adsorção encontrada no presente estudo com valores obtidos por outros autores, também para a adsorção de azul de metileno e mostra que o o carvão elaborado neste trabalho apresentou resultado superior, na maioria dos casos listados, para o valor da máxima capacidade de adsorção.

Tabela 10: Comparação de valores de capacidade máxima de adsorção de adsorventes utilizados para a remoção de azul de metileno de soluções aquosas

Material precursor	Processamento	q_m (mg.g ⁻¹)	Referência
Caroço de tâmara	Matéria-prima sem tratamento	80,2	Banat <i>et al.</i> (2003)
	Ativação física com CO ₂ , carbonização em mufla a 500°C	12,9	
	Ativação física com CO ₂ , carbonização em mufla a 900°C	17,3	
Casca de coco	Ativado com H ₂ SO ₄ , carbonização em mufla	17,2	Singh <i>et al.</i> (2003)
Casca de avelã	Ativação com ZnCl ₂ e carbonização em mufla	8,8	Aygün <i>et al.</i> (2003)
Caroço de abacate		4,1	
Casca de nozes		3,5	
Casca de coco	Ativação com KOH, carbonização em reator vertical inserido em forno tubular	434,78	Tan <i>et al.</i> (2008)
Semente de girassol prensada	Ativação com H ₂ SO ₄ , carbonização em mufla	16,4	Karagoz <i>et al.</i> (2008)
Grãos de café prensados	Não houve ativação, carbonização em mufla	14,9	Nunes (2008)
Fibra de sumaúma	NaClO ₂	105,5	Liu <i>et al.</i> (2012)

Tabela 10 (Continuação)

Argila Argila modificada	Ativação com H ₂ SO ₄ e Al(OH) ₃ , não houve carbonização	25,0 62,5	Auta & Hameed (2012)
Bagaço de cana-de- açúcar	EDTA dissódico e anidrido acético	202,4	Gusmão <i>et al.</i> (2013)
Nabo forrageiro	Ativação com KOH, carbonização em micro-ondas	51,6	Este estudo

4 Conclusões

No presente capítulo (Equilíbrio de adsorção – Capítulo V) e no capítulo anterior (Cinética de adsorção – Capítulo IV), a capacidade de adsorção do carvão A6 (KOH MW) é um pouco menor do que a capacidade encontrada para o mesmo carvão no estudo das “Influências das condições de adsorção” (Capítulo III). Isso deve-se ao fato de que foi utilizado outro lote de sementes de nabo forrageiro para produção do adsorvente utilizado nos Capítulos IV e V. Apesar da metodologia empregada ser exatamente a mesma, o período de colheita, tempo e condições de armazenamento e até mesmo a prensagem das sementes influenciam no tipo de torta obtida e, portanto, o adsorvente acaba apresentando pequenas diferenças (variação no teor de oleosidade, diferentes espessuras de torta e diferentes conteúdos de umidade, por exemplo).

As isotermas de adsorção indicaram processo favorável para a remoção do azul de metileno.

Conforme os valores do coeficiente de determinação R^2 e NRMS%, os modelos de dois parâmetros que melhor descreveram os dados de equilíbrio foram Langmuir e Temkin. Esses modelos de equilíbrio estão associados à adsorção homogênea e em monocamada e à processos químicos que denotam maior seletividade.

Capítulo V: Equilíbrio de adsorção

O desempenho do carvão ativado elaborado foi comparado à outros adsorventes através do cálculo da capacidade máxima de adsorção de Langmuir. Os resultados confirmaram a viabilidade do emprego do adsorvente elaborado em processos que visam à remoção do azul de metileno em solução e a capacidade máxima de adsorção obtida ao final do ensaio foi de $51,6 \text{ mg.g}^{-1}$.

Conclusões Integradas

Os experimentos foram conduzidos para investigar o potencial da utilização do resíduo da produção do biodiesel (torta prensada de nabo forrageiro) para a produção de adsorventes de baixo custo destinados a remover azul de metileno em solução.

Foram produzidos diversos tipos de adsorventes por diferentes ativações químicas e tratamentos térmicos. A análise dos ensaios de caracterização combinada com o estudo do desempenho dos materiais produzidos levou à conclusão de que as variáveis envolvidas no preparo do material que resultaram em alta capacidade de adsorção do corante e estão associadas a um bom rendimento do adsorvente elaborado foram: carbonização em forno de micro-ondas a 900W, sob atmosfera ambiente, tendo o KOH como agente de ativação. O A6 (KOH MW) foi, portanto, o adsorvente selecionado para estudos de otimização, cinéticos e de equilíbrio.

A análise termogravimétrica permitiu definir os estágios de degradação da matéria-prima bem como atribuir a que se devem as perdas mássicas (perda de umidade, decomposição da hemicelulose, decomposição da celulose e degradação lenta da lignina).

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que os materiais carbonizados por micro-ondas apresentam estrutura mais organizada do que os carvões produzidos em mufla (que sofrem destruição de sua estrutura devido à exposição a altas temperaturas) e que através do emprego desta técnica foi possível apenas a identificação de macroporos (exceção para a amostra A5 (KOH mufla) em que evidenciou-se presença de estruturas mesoporosas).

A espectroscopia na região do infra-vermelho permitiu: comparar os espectros da matéria-prima in natura e do carvão ativado, evidenciando diferenças oriundas do processo de carbonização e ativação; comparar as amostras de carvão antes e após a adsorção, evidenciando diferenças devidas ao aprisionamento do corante na superfície do adsorvente e concluir que hidroxilas, amidas, aminas, carbonilas e grupos carboxílicos estão presentes nos adsorventes analisados.

Conclusões Integradas

A técnica de fluorescência de raios-X permitiu concluir que há diversos elementos em comum e com picos de alcances similares para as amostras analisadas, tais como níquel, ferro, cálcio, enxofre, fósforo, alumínio, magnésio e oxigênio.

Um tempo de contato de 8 h assegurou as condições de equilíbrio e o aumento da concentração do corante interferiu na capacidade de adsorção do carvão ativado elaborado de forma positiva.

Os parâmetros de otimização que forneceram maior capacidade de adsorção, associados ao maior percentual adsorvido do corante foram: dosagem de adsorvente de 10 g.L^{-1} , granulometria entre 20 e 100 mesh e concentração inicial de adsorvato equivalente a 500 mg.L^{-1} .

O modelo cinético de pseudo segunda-ordem forneceu melhor ajuste aos dados experimentais na adsorção do azul de metileno, indicando a presença de interações químicas entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. Pelo ajuste do modelo de difusão intrapartícula foi possível inferir que o aumento da concentração inicial de corante aumentou a taxa de difusão intrapartícula além de permitir melhor visualização gráfica dos três patamares referentes aos mecanismos presentes no processo adsorptivo: resistência à ruptura da camada limite (sendo esta a maior resistência ao percurso do adsorvato), difusão intrapartícula e equilíbrio.

Os dados do equilíbrio indicaram que a adsorção foi favorável e os modelos dos parâmetros de Langmuir e de Temkin, que descrevem bem processos de quimissorção e se baseiam numa distribuição homogênea das energias de adsorção ao longo da superfície, foram os que apresentaram melhores ajustes.

O desempenho do carvão ativado elaborado foi comparado à outros adsorventes através do cálculo da capacidade máxima de adsorção de Langmuir. Os resultados confirmaram a viabilidade do emprego do adsorvente elaborado em processos que visam à remoção do corante em solução e a capacidade máxima de adsorção obtida foi de $51,6 \text{ mg.g}^{-1}$.

Sugestões para trabalhos futuros

Estudar a remoção de outros corantes por adsorventes produzidos a partir do nabo forrageiro, como por exemplo, malaquita verde e violeta genciana.

Estudar a remoção de outro tipo de adsorvato pelo adsorvente produzido, como por exemplo, íons metálicos.

Estudar o processo de dessorção do azul de metileno adsorvido.

Realizar os estudos de adsorção do azul de metileno pelo *Raphanus sativus* em colunas de leito fixo.

Verificar o desempenho de outros materiais precursores na produção de adsorventes, visando aproveitamento de resíduos agrícolas, tais como: casca de coco, semente de girassol, bagaço-de-cana, casca de café, borra de café, dentre outros, em processos de remoção de corantes em solução.

Fazer o cálculo dos custos do processamento dos adsorventes elaborados bem como propor uma maneira de reaproveitar a água gasta durante a lavagem dos carvões.

Referências

- [Abdalla et al. 2008]ABDALLA, A. L. et al. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. *Revista Brasileira de Zootecnia*, SciELO Brasil, v. 37, n. SPE, p. 260–268, 2008.
- [Ahalya, Ramachandra e Kanamadi 2003]AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T.; KANAMADI, R. Biosorption of heavy metals. *Res. J. Chem. Environ*, v. 7, n. 4, p. 71–79, 2003.
- [Ahmad et al. 2009]AHMAD, A. et al. Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 170, n. 1, p. 357–365, 2009.
- [Alakangas, Valtanen e Levlín 2006]ALAKANGAS, E.; VALTANEN, J.; LEVLIN, J.-E. Cen technical specification for solid biofuelsfuel specification and classes. *Biomass and Bioenergy*, Elsevier, v. 30, n. 11, p. 908–914, 2006.
- [Allen, Mckay e Porter 2004]ALLEN, S.; MCKAY, G.; PORTER, J. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 280, n. 2, p. 322–333, 2004.
- [Alpha Carbo]ALPHA Carbo. Origens e Características do Carvão. Disponível em: <http://www.alphacarbo.com.br/old/origens.php>. Acesso em: 21 de mar. 2015.
- [Alves et al. 2015]ALVES, C. C. et al. Comparative evaluation of activated carbons prepared by thermo-chemical activation of lignocellulosic residues in fixed bed column studies. *International Journal of Engineering and Technology*, 2015.
- [Alves, Franca e Oliveira 2014]ALVES, C. C.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Comparative evaluation of activated carbons prepared by thermo-chemical activation of lignocellulosic residues aiming at phenol removal. In: TRANS TECH PUBL. *Advanced Materials Research*. [S.l.], 2014. v. 1016, p. 309–314.
- [Alves 2012]ALVES, C. C. O. *Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola*. 225 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- [Ania, Parra e Pis 2002]ANIA, C.; PARRA, J.; PIS, J. Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal. *Fuel processing technology*, Elsevier, v. 77, p. 337–343, 2002.
- [ANP]ANP. Agência Nacional de Petróleo. Biodiesel, Introdução. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=73292>. Acesso em: 11 de mar. 2015.
- [Aseel et al. 2014]ASEEL et al. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, Elsevier, 2014.

Referências

- [Attia, Girgis e Fathy 2008]ATTIA, A. A.; GIRGIS, B. S.; FATHY, N. A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by h 3 po 4 activation: batch and column studies. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 76, n. 1, p. 282–289, 2008.
- [Aun et al. 2011]AUN, M. V. et al. *Aditivos em alimentos*. [S.l.]: Rev. bras. alerg. imunopatol., 2011. v. 34. 177-186 p.
- [Auta e Hameed 2012]AUTA, M.; HAMEED, B. Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 198, p. 219–227, 2012.
- [Aygün, Yenisoy-Karakaş e Duman 2003]AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAŞ, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, v. 66, n. 2, p. 189–195, 2003.
- [Azizian 2004]AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004.
- [Banat et al. 2007]BANAT, F. et al. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 98, n. 16, p. 3017–3025, 2007.
- [Banat, Al-Asheh e Al-Makhadmeh 2003]BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-MAKHADMEH, L. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. *Process Biochemistry*, Elsevier, v. 39, n. 2, p. 193–202, 2003.
- [Banks, Elphinstone e Hall 1963]BANKS, M.; ELPHINSTONE, N.; HALL, E. Bristol blue glass. *Archaeometry*, Wiley Online Library, v. 6, n. 1, p. 26–30, 1963.
- [Bansal e Goyal 2005]BANSAL, R. C.; GOYAL, M. *Activated carbon adsorption*. [S.l.]: Boca Raton: Taylor & Francis Group, LCC, 2005.
- [Barbosa 2007]BARBOSA, L. C. d. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. *Viçosa: UFV*, p. 189, 2007.
- [Başar 2006]BAŞAR, C. A. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, v. 135, n. 1, p. 232–241, 2006.
- [Batziias e Sidiras 2007]BATZIAS, F.; SIDIRAS, D. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology*, Elsevier, v. 98, n. 6, p. 1208–1217, 2007.
- [Behnamfard e Salarirad 2009]BEHNAMEFARD, A.; SALARIRAD, M. M. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 170, n. 1, p. 127–133, 2009.

Referências

- [Beltrão e Oliveira 2008]BELTRÃO, N. d. M.; OLIVEIRA, M. I. P. *Oleaginosas e seus óleos: vantagens e desvantagens para produção de biodiesel*. [S.l.]: Embrapa Algodão, 2008.
- [Berteli 2005]BERTELI, M. N. *Estudo comparativo de processos de secagens de sólidos granulados com e sem assistência de microondas*. 87 p. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2005.
- [Bertolini e Fungaro 2011]BERTOLINI, T. C.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. In: *Anais do 3rd International Workshop— Advances in Cleaner Production*. [S.l.: s.n.], 2011. p. 1–10.
- [Boehm 1994]BOEHM, H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, Elsevier, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.
- [Boletim ANP]BOLETIM ANP. Agência Nacional de Petróleo. Boletim Mensal do biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=75425>. Acesso em: 17 de mar. 2015.
- [BORBA 2006]BORBA, C. *Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo*. 2006. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- [Bourke et al. 2007]BOURKE, J. et al. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. a model of the chemical structure of carbonized charcoal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 46, n. 18, p. 5954–5967, 2007.
- [Brandão 2006]BRANDÃO, P. C. *Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes*. 160 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- [Bulut e Aydın 2006]BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, Elsevier, v. 194, n. 1, p. 259–267, 2006.
- [Calvete 2011]CALVETE, T. *Casca de pinhão in natura e carvão ativado: adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, 2011.
- [Carvalho, Vilela e Oliveira 2007]CARVALHO, M.; VILELA, P. S.; OLIVEIRA, R. O. Biodiesel em minas gerais: riscos e oportunidades. *Belo Horizonte: Federação da Agricultura e Pecuária de Minas Gerais - FAEMG*, 2007.
- [Castilho, Mitchell e Freire 2009]CASTILHO, L. R.; MITCHELL, D. A.; FREIRE, D. M. Production of polyhydroxyalkanoates (phas) from waste materials and by-products by submerged and solid-state fermentation. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 100, n. 23, p. 5996–6009, 2009.

Referências

- [Castilla 2004]CASTILLA, M. Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón. *Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias: Universidade de Granada, España, 2004.*
- [Chairat et al. 2008]CHAIRAT, M. et al. Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 76, n. 2, p. 435–439, 2008.
- [Chandra et al. 2006]CHANDRA, T. C. et al. Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 127, n. 1, p. 121–129, 2006.
- [Chaves 2009]CHAVES, J. *Adsorção de corantes têxteis sobre a quitosana: condições, modelagem e otimização.* 96 p. Tese (Doutorado) — Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Fernando Pessoa, João Pessoa, 2009.
- [Clark et al. 2012]CLARK, H. M. et al. Evaluation of the performance of an agricultural residue-based activated carbon aiming at removal of phenylalanine from aqueous solutions. *LWT-Food Science and Technology*, Elsevier, v. 49, n. 1, p. 155–161, 2012.
- [Coutinho e Gomes 2007]COUTINHO, R. C. P.; GOMES, C. C. Técnicas para remediação de aquíferos contaminados por vazamentos de derivados de petróleo em postos de combustíveis. *XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2007.*
- [Crank et al. 1965]CRANK, J. et al. *The mathematics of diffusion.* [S.I.]: Clarendon press Oxford, 1965.
- [Crini 2006]CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.
- [Crusciol et al. 2005]CRUSCIOL, C. A. C. et al. Persistence and nutrients release of forage turnip straw utilized as mulching in no-tillage crop system. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, SciELO Brasil, v. 40, n. 2, p. 161–168, 2005.
- [Cussler 2009]CUSSLER, E. L. *Diffusion: mass transfer in fluid systems.* [S.I.]: Cambridge university press, 2009. v. 2.
- [Dabrowski et al. 2005]DABROWSKI, A. et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon: a critical review. *Chemosphere*, Elsevier, v. 58, n. 8, p. 1049–1070, 2005.
- [Dallago, Smaniotto e Oliveira 2005]DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. d. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 28, n. 3, p. 433–437, 2005.
- [Demirbas 2008]DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 220–229, 2008.
- [Demirbas 2009]DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 1, p. 14–34, 2009.

Referências

- [Denari G. B.; Cavaleiro 2012]DENARI G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e aplicações de análise térmica. *Instituto de Química de São Carlos*, v. 84, n. 4, p. 48, 2012. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013-151955/publico/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf>.
- [Deng et al. 2010]DENG, H. et al. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted koh and k₂co₃ activation. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 163, n. 3, p. 373–381, 2010.
- [Dias et al. 2007]DIAS, J. M. et al. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of Environmental Management*, Elsevier, v. 85, n. 4, p. 833–846, 2007.
- [Do 1998]DO, D. D. *Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics*. [S.l.]: Series on Chemical Engineering, 1998. v. 2.
- [Egües et al. 2010]EGÜES, I. et al. Hemicelluloses obtaining from rapeseed cake residue generated in the biodiesel production process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Elsevier, v. 16, n. 2, p. 293–298, 2010.
- [EMBRAPA]EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <http://tinyurl.com/embrapaenergia>. Acesso em: 23 de mar. 2015.
- [Engelder e Buffler 1991]ENGELDER, D. S.; BUFFLER, C. R. Measuring dielectric properties of food products at microwave frequencies. *Microwave world*, v. 12, n. 2, p. 6–15, 1991.
- [Fadini 1998]FADINI, A. *Comparação da eficiência do processo convencional de torração do cacau frente ao processo por microondas*. 122 p. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1998.
- [Fernandes 2005]FERNANDES, R. *Adsorventes alternativos para a remoção de fenol em solução aquosa*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- [Fidêncio 2001]FIDÊNCIO, P. *Análise de solos por espectroscopia no infravermelho próximo e aplicação de métodos quimiométricos*. Tese (Doutorado em Ciências-Química Analítica) — Universidade de Campinas, São Paulo, 2001.
- [Filho 1999]FILHO, E. R. P. *Sistemas mecanizados acoplados a forno de microondas para a mineralização em linha de amostras de interesse alimentício: determinação de ferro e cobalto*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1999.
- [Forgacs, Cserhati e Oros 2004]FORGACS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, Elsevier, v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.
- [Franca, Oliveira e Ferreira 2009]FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; FERREIRA, M. E. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*, Elsevier, v. 249, n. 1, p. 267–272, 2009.

Referências

- [Franca et al. 2010]FRANCA, A. S. et al. Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 101, n. 3, p. 1068–1074, 2010.
- [Garg et al. 2007]GARG, U. K. et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, v. 140, n. 1, p. 60–68, 2007.
- [Garg, Kumar e Gupta 2004]GARG, V.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of prosopis cineraria. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 62, n. 1, p. 1–10, 2004.
- [Gettens e Fitzhugh 1966]GETTENS, R. J.; FITZHUGH, E. W. I. azurite and blue verditer. *Studies in Conservation*, Maney Publishing Suite 1C, Joseph's Well, Hanover Walk, Leeds LS3 1AB, UK, v. 11, n. 2, p. 54–61, 1966.
- [Guilarduci et al. 2006]GUILARDUCI, V. V. da S. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Quim. Nova*, SciELO Brasil, v. 29, n. 6, p. 1226–1232, 2006.
- [Guimarães 2006]GUIMARÃES, I. S. *Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm*. 63 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- [Gupta et al. 2004]GUPTA, V. et al. Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. *Separation and Purification Technology*, Elsevier, v. 40, n. 1, p. 87–96, 2004.
- [Gurgel, Freitas e Gil 2008]GURGEL, L. V. A.; FREITAS, R. P. de; GIL, L. F. Adsorption of cu (ii), cd (ii), and pb (ii) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers*, Elsevier, v. 74, n. 4, p. 922–929, 2008.
- [Gürses et al. 2006]GÜRSES, A. et al. Production of granular activated carbon from waste rosa canina sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 131, n. 1, p. 254–259, 2006.
- [Gürses et al. 2004]GÜRSES, A. et al. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 269, n. 2, p. 310–314, 2004.
- [Gusmão et al. 2012]GUSMÃO, K. A. G. et al. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions—kinetic and equilibrium studies. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 92, n. 3, p. 967–974, 2012.
- [Gusmão et al. 2013]GUSMÃO, K. A. G. et al. Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with edta dianhydride (edtd) in aqueous solutions: kinetic and equilibrium aspects. *Journal of environmental management*, Elsevier, v. 118, p. 135–143, 2013.

Referências

- [Haghseresht et al. 2002]HAGHSERESHT, F. et al. Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 106, n. 42, p. 10935–10943, 2002.
- [Hall 1958]HALL, E. Some uses of physics in archaeology. In: MUSEUM OF FINE ARTS. *Year Book of the Physical Society*. [S.l.], 1958. p. 22–34.
- [Hall, Banks e Stern 1964]HALL, E.; BANKS, M.; STERN, J. Uses of x-ray fluorescent analysis in archaeology. *Archaeometry*, Wiley Online Library, v. 7, n. 1, p. 84–89, 1964.
- [Hamdaoui et al. 2008]HAMDAOUI, O. et al. Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: equilibrium and kinetic modeling. *Chemical engineering journal*, Elsevier, v. 143, n. 1, p. 73–84, 2008.
- [Hameed, Din e Ahmad 2007]HAMEED, B.; DIN, A. M.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 141, n. 3, p. 819–825, 2007.
- [Hameed e El-Khaiary 2008]HAMEED, B.; EL-KHAIARY, M. Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 154, n. 1, p. 237–244, 2008.
- [Haque 1999]HAQUE, K. E. Microwave energy for mineral treatment processes a brief review. *International Journal of Mineral Processing*, Elsevier, v. 57, n. 1, p. 1–24, 1999.
- [Hara et al. 2011]HARA, M. et al. Variations in the soluble sugar and organic acid contents in radish (*raphanus sativus* l.) cultivars. *International Journal of Food Science & Technology*, Wiley Online Library, v. 46, n. 11, p. 2387–2392, 2011.
- [Hirata et al. 2002]HIRATA, M. et al. Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 254, n. 1, p. 17–22, 2002.
- [Ho e McKay 1998]HO, Y.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *The Canadian journal of chemical engineering*, Wiley Online Library, v. 76, n. 4, p. 822–827, 1998.
- [Ho 2006]HO, Y.-S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006.
- [Ho, Chiu e Wang 2005]HO, Y.-S.; CHIU, W.-T.; WANG, C.-C. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 96, n. 11, p. 1285–1291, 2005.
- [Ho e McKay 1999]HO, Y.-S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, Elsevier, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

Referências

- [Ho e McKay 2000]HO, Y.-S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, Elsevier, v. 34, n. 3, p. 735–742, 2000.
- [Ichimura et al. 2008]ICHIMURA, K. et al. Solid phase adsorption of crystal violet lactone on silica nanoparticles to probe mechanochemical surface modification. *Langmuir*, ACS Publications, v. 24, n. 13, p. 6470–6479, 2008.
- [Ioannidou e Zabaniotou 2007]IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, 2007.
- [Jenkins 1995]JENKINS, R. *Quantitative X-ray spectrometry*. [S.l.]: CRC Press, 1995.
- [Jeon e Höll 2003]JEON, C.; HÖLL, W. H. Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. *Water Research*, Elsevier, v. 37, n. 19, p. 4770–4780, 2003.
- [Jimenez, BOSCO e Carvalho 2004]JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita–influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 27, n. 5, p. 734–738, 2004.
- [Juang, Wu e Tseng 2002]JUANG, R.-S.; WU, F.-C.; TSENG, R.-L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 201, n. 1, p. 191–199, 2002.
- [Jumasiah et al. 2005]JUMASIAH, A. et al. Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies. *Desalination*, Elsevier, v. 186, n. 1, p. 57–64, 2005.
- [Jung et al. 2001]JUNG, M.-W. et al. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (gac). *Microchemical Journal*, Elsevier, v. 70, n. 2, p. 123–131, 2001.
- [Júnior et al. 2007]JÚNIOR, A. N. et al. Subprodutos agroindustriais do biodiesel na alimentação de ruminantes. In: MCT/ABIPTI BRASÍLIA. *Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*. [S.l.], 2007. v. 2.
- [Kalavathy et al. 2005]KALAVATHY, M. H. et al. Kinetic and isotherm studies of cu (ii) adsorption onto h 3 po 4-activated rubber wood sawdust. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 292, n. 2, p. 354–362, 2005.
- [Karagöz et al. 2008]KARAGÖZ, S. et al. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 99, n. 14, p. 6214–6222, 2008.
- [Karagozoglu et al. 2007]KARAGOZOGLU, B. et al. The adsorption of basic dye (astrazon blue fgrl) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 147, n. 1, p. 297–306, 2007.

Referências

- [Karnitz et al. 2009]KARNITZ, O. et al. Adsorption of cu (ii), cd (ii), and pb (ii) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with edta dianhydride (edtad). *Carbohydrate Polymers*, Elsevier, v. 77, n. 3, p. 643–650, 2009.
- [Kim et al. 2003]KIM, T.-y. et al. Manufacturing activated carbon using various agricultural wastes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, v. 9, n. 3, p. 254–260, 2003.
- [Kolesárová et al. 2011]KOLESÁROVÁ, N. et al. Utilization of biodiesel by-products for biogas production. *BioMed Research International*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2011, 2011.
- [Kraay 1958]KRAAY, C. M. The composition of electrum coinage. *Archaeometry*, v. 1, p. 21–23, 1958.
- [Kratochvil e Volesky 1998]KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in biotechnology*, Elsevier, v. 16, n. 7, p. 291–300, 1998.
- [Kumar, Miranda e Velan 2005]KUMAR, B. P.; MIRANDA, L. R.; VELAN, M. Adsorption of bismark brown dye on activated carbons prepared from rubberwood sawdust (*hevea brasiliensis*) using different activation methods. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 126, n. 1, p. 63–70, 2005.
- [Kumar 2007]KUMAR, K. V. Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel. *Dyes and Pigments*, Elsevier, v. 74, n. 3, p. 595–597, 2007.
- [Kumar e Porkodi 2007]KUMAR, K. V.; PORKODI, K. Batch adsorber design for different solution volume/adsorbent mass ratios using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel. *Dyes and pigments*, Elsevier, v. 74, n. 3, p. 590–594, 2007.
- [Kumar, Ramamurthi e Sivanesan 2005]KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 284, n. 1, p. 14–21, 2005.
- [Lagergren 1898]LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.
- [Lata, Garg e Gupta 2008]LATA, H.; GARG, V.; GUPTA, R. Adsorptive removal of basic dye by chemically activated parthenium biomass: equilibrium and kinetic modeling. *Desalination*, Elsevier, v. 219, n. 1, p. 250–261, 2008.
- [Latini 2006]LATINI, A. A. F. *Produção de adsorvente a partir de resíduo do processamento de café solúvel visando a adsorção de aminoácidos em solução*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

Referências

- [Lázaro et al. 2008]LÁZARO, D. et al. Performance of cold-pressed cake from raphanus sativus (l. var.) oilseeds, a solid residue from biodiesel production, as adsorbent for basic dyes. *International Journal of Chemical Engineering*, v. 1, p. 289–302, 2008.
- [Letterman 1999]LETTERMAN, R. D. *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. [S.l.]: McGraw-Hill Professional, 1999. v. 1.
- [Lillo-Ródenas, Cazorla-Amorós e Linares-Solano 2003]LILLO-RÓDENAS, M.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and naoh and koh: an insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, Elsevier, v. 41, n. 2, p. 267–275, 2003.
- [Lima et al. 2006]LIMA, A. d. J. B. et al. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 29, n. 2, p. 247–250, 2006.
- [Lima, Ribeiro e Airoidi 2006]LIMA, I. S.; RIBEIRO, E. S.; AIROLDI, C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. *Quim. Nova*, SciELO Brasil, v. 29, n. 3, p. 501–506, 2006.
- [Lima et al. 2007]LIMA, J. D. et al. Performance of turnip (raphanus sativus l.) and wild radish(raphanus raphanistrum l.) as green manure. *Pesquisa Agropecuaria Tropical*, v. 37, p. 60–63, 2007.
- [Lin et al. 2013]LIN, L. et al. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from naoh-pretreated rice husks. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 136, p. 437–443, 2013.
- [Liu, Bai e Hong 2006]LIU, C.; BAI, R.; HONG, L. Diethylenetriamine-grafted poly (glycidyl methacrylate) adsorbent for effective copper ion adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 303, n. 1, p. 99–108, 2006.
- [Liu et al. 2012]LIU, Y. et al. Adsorption of methylene blue by kapok fiber treated by sodium chlorite optimized with response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 184, p. 248–255, 2012.
- [Lu et al. 2009]LU, D. et al. Removal of pb (ii) using the modified lawny grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 166, n. 1, p. 239–247, 2009.
- [Mahanta, Gupta e Khare 2008]MAHANTA, N.; GUPTA, A.; KHARE, S. Production of protease and lipase by solvent tolerant pseudomonas aeruginosa psea in solid-state fermentation using jatropha curcas seed cake as substrate. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 99, n. 6, p. 1729–1735, 2008.
- [Malek e Farooq 1996]MALEK, A.; FAROOQ, S. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 42, n. 11, p. 3191–3201, 1996.
- [Malkoc e Nuhoglu 2007]MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of cr (vi) onto waste acorn of quercus

Referências

- ithaburensis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Elsevier, v. 46, n. 10, p. 1020–1029, 2007.
- [Mane, Mall e Srivastava 2007]MANE, V. S.; MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of brilliant green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, Elsevier, v. 84, n. 4, p. 390–400, 2007.
- [Manocha 2003]MANOCHA, S. M. Porous carbons. *Sadhana*, Springer, v. 28, n. 1-2, p. 335–348, 2003.
- [Marsh e Reinoso 2006]MARSH, H.; REINOSO, F. R. *Activated carbon*. [S.I.]: Elsevier, 2006.
- [Martin et al. 2003]MARTIN, M. J. et al. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 94, n. 3, p. 231–239, 2003.
- [Martinez et al. 2006]MARTINEZ, M. et al. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial crops and products*, Elsevier, v. 23, n. 1, p. 23–28, 2006.
- [Masel 1996]MASEL, R. I. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. [S.I.]: John Wiley & Sons, 1996. v. 3.
- [Maskan 2001]MASKAN, M. Drying, shrinkage and rehydration characteristics of kiwi-fruits during hot air and microwave drying. *Journal of food engineering*, Elsevier, v. 48, n. 2, p. 177–182, 2001.
- [Mello et al. 2008]MELLO, D. F. et al. Evaluation of turnip forage residue extracted from biodiesel production as supplement for grazing beef cattle. *Revista Brasileira de Saude e Producao Animal*, Escola de Medicina Veterinária, Universidade Federal da Bahia, v. 9, n. 1, p. 45–56, 2008.
- [Menndez 2012]MENNDEZ, J. A. El carbón en la vida cotidiana. 2012. Disponível em: <<http://tinyurl.com/elcarbon>>.
- [Metaxas e Meredith 1983]METAXAS, A.; MEREDITH, R. J. *Industrial microwave heating*. [S.I.]: IET, 1983.
- [MEV]MEV. Microscopia Eletrônica de Varredura. Disponível em: http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em: 13 de mai. 2015.
- [Miragaya 2005]MIRAGAYA, J. C. G. Biodiesel: tendências no mundo e no brasil. *Informe Agropecuário, Belo Horizonte*, v. 26, n. 229, p. 7–13, 2005.
- [Mittal 2006]MITTAL, A. Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, malachite green, from wastewater by using hen feathers. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 133, n. 1, p. 196–202, 2006.

Referências

- [Miura et al. 2000]MIURA, M. et al. Rapid microwave pyrolysis of wood. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, The Society of Chemical Engineers, Japan, v. 33, n. 2, p. 299–302, 2000.
- [MME]MME. Ministério de Minas e Energia. Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Disponível em: <http://tinyurl.com/mmeboletim>. Acesso em: 20 de mai. 2014.
- [Mohan, Rao e Karthikeyan 2002]MOHAN, S. V.; RAO, N. C.; KARTHIKEYAN, J. Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 90, n. 2, p. 189–204, 2002.
- [Moreno-Castilla 2004]MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, Elsevier, v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004.
- [Mota e Pestana 2011]MOTA, C. J. d. A.; PESTANA, C. F. d. M. Co-produtos da produção de biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, p. 416–425, 2011.
- [Muranaka 2010]MURANAKA, C. T. *Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- [Namasivayam e Kavitha 2006]NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Ir, xrd and sem studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase. *Microchemical Journal*, Elsevier, v. 82, n. 1, p. 43–48, 2006.
- [Namasivayam, Radhika e Suba 2001]NAMASIVAYAM, C.; RADHIKA, R.; SUBA, S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. *Waste Management*, Elsevier, v. 21, n. 4, p. 381–387, 2001.
- [Ncibi, Mahjoub e Seffen 2007]NCIBI, M. C.; MAHJOUR, B.; SEFFEN, M. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 139, n. 2, p. 280–285, 2007.
- [Ncibi, Mahjoub e Seffen 2008]NCIBI, M. C.; MAHJOUR, B.; SEFFEN, M. Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 99, n. 13, p. 5582–5589, 2008.
- [Neiva Júnior et al. 2007]Neiva Júnior, A. P. et al. Efeito de diferentes aditivos sobre os teores de proteína bruta, extrato etéreo e digestibilidade da silagem de maracujá. *Ciência e agrotecnologia*, SciELO Brasil, v. 31, n. 3, p. 871–875, 2007.
- [Netz e Ortega 2008]NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. *Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas*. [S.l.]: Artmed, 2008.
- [Nunes 2008]NUNES, A. A. *Produção de adsorvente a partir de resíduo sólido da produção de biodiesel de óleo de café*. 90 p. Tese (Mestrado em Engenharia Química) — Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

Referências

- [Nunes, Franca e Oliveira 2009]NUNES, A. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Activated carbons from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 100, n. 5, p. 1786–1792, 2009.
- [Nunes 2009]NUNES, D. *Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções*. 117 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- [Odom 1992]ODOM, I. Chemical and physical factors that influence mb analysis of bentonites and system sand. *Am. Foundry Soc. Trans*, v. 100, p. 313–321, 1992.
- [Oliveira e Franca 2008]OLIVEIRA, L.; FRANCA, A. *Low-cost adsorbents from agro-food wastes*. [S.l.]: Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2008. 171–209 p.
- [Oliveira e Franca 2011]OLIVEIRA, L.; FRANCA, A. Conventional and non-conventional thermal processing for the production of activated carbons from agro industrial wastes. Ed. James F. Kwiatkowski, *Activated Carbon: Classifications*. Nova Science Publishers Inc, Nova Publishers, p. 205–238, 2011.
- [Oliveira et al. 2008]OLIVEIRA, L. S. et al. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, v. 155, n. 5, p. 507–512, 2008.
- [Önal 2006]ÖNAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 137, n. 3, p. 1719–1728, 2006.
- [Orozco et al. 2007]OROZCO, A. et al. Dilute acid hydrolysis of cellulose and cellulosic bio-waste using a microwave reactor system. *Process Safety and Environmental Protection*, Elsevier, v. 85, n. 5, p. 446–449, 2007.
- [Ościk 1982]OŚCIK, J. *Adsorption*. [S.l.]: Ellis Horwood Limited, 1982. (Ellis Horwood Series in Physical Chemistry). ISBN 9780853121664.
- [Pereira et al. 2008]PEREIRA, E. et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: Utilização de fecl₃ como agente ativante. *Quim. Nova*, SciELO Brasil, v. 31, n. 6, p. 1296–1300, 2008.
- [Pereira e Freire 2005]PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 28, n. 1, p. 130–136, 2005.
- [Perry e Green 1998]PERRY, R. H.; GREEN, D. W. Manual del ingeniero químico. *Tomo II*, v. 6, 1998.
- [Poggere et al. 2011]POGGERE, P. A. et al. Azul de metileno: Propriedades e tratamentos. *Anais do III ENDICT–Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica*. Universidade Tecnológica Federal do Paraná–Câmpus Toledo, 2011.

Referências

- [Pollard et al. 1992] POLLARD, S. et al. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*, Elsevier, v. 116, n. 1, p. 31–52, 1992.
- [Porkodi e Kumar 2007] PORKODI, K.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: Eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 143, n. 1, p. 311–327, 2007.
- [Qi et al. 2008] QI, X. et al. Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating. *Catalysis Communications*, Elsevier, v. 9, n. 13, p. 2244–2249, 2008.
- [Rabelo 2015] RABELO, S. N. *Produção de biodiesel em um reator de micro-ondas utilizando catálise homogênea e heterogênea, e o desenvolvimento de modelos quimiométricos para quantificação*. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) — Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- [Raios X] RAIOS X. Fluorescência de Raios x. Disponível em: <http://tinyurl.com/fluorescencia>. Acesso em: 10 de mar. 2015.
- [Ramos et al. 2011] RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. *Revista virtual de química*, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.
- [Reffas et al. 2010] REFFAS, A. et al. Carbons prepared from coffee grounds by h 3 po 4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and nylosan red n-2rbl. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 175, n. 1, p. 779–788, 2010.
- [Ribeiro 2012] RIBEIRO, R. *Avaliação de tortas oleaginosas com potencial para produção de biodiesel na obtenção de materiais adsorventes para remoção de metais em meio aquoso*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Belo Horizonte, 2012.
- [Rodríguez-Reinoso 2005] RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Carbón activado: estructura, preparación y aplicaciones. *Revista Uniandes*, p. 66–69, 2005.
- [Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio 1998] RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 76, p. 271–294, 1998.
- [Romão et al. 2003] ROMÃO, C. C. et al. Tratamento de efluentes da indústria de curtume. *III Fórum de Estudos Contábeis–Rio Claro–SP*, 2003.
- [Salame e Bandosz 2003] SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 264, n. 2, p. 307–312, 2003.
- [Santos et al. 2010] SANTOS, H. T. L. et al. Composição centesimal das tortas de tremoço, macaúba, corda de viola, nabo forrageiro, algodão e girassol. *4 Congresso*

Referências

- da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel / 7 Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas*, v. 2, p. 1635–1636, 2010.
- [Savova et al. 2001]SAVOVA, D. et al. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass and Bioenergy*, Elsevier, v. 21, n. 2, p. 133–142, 2001.
- [Scherer et al. 2009]SCHERER, R. P. et al. Estudo de adsorção de compostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno e dibenzotiofeno. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 34–37, 2009.
- [Šćiban, Klačnja e Škrbić 2008]ŠĆIBAN, M.; KLAŠNJA, M.; ŠKRBIĆ, B. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products. *Desalination*, Elsevier, v. 229, n. 1, p. 170–180, 2008.
- [Senise 1985]SENISE, J. A utilização de rádio frequência e microondas na eletrônica industrial. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, v. 8, n. 1, p. 51–56, 1985.
- [Senthilkumaar, Kalaamani e Subburaam 2006]SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; SUBBURAAM, C. Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 136, n. 3, p. 800–808, 2006.
- [Shwanke 2003]SHWANKE, R. O. *Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas y por métodos cromatográficos*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Florianópolis, 2003.
- [Silverstein, Webster e Kiemle 1998]SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. *Spectrometric identification of organic compounds*. [S.I.]: Wiley Online Library, 1998.
- [Sing 1982]SING, K. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (provisional). *Pure and Applied Chemistry*, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.
- [Sing e Gregg 1982]SING, K. S.; GREGG, S. Adsorption, surface area and porosity. *Academic Press, London*, p. 1–5, 1982.
- [Singh et al. 2003]SINGH, K. P. et al. Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material. *Industrial & engineering chemistry research*, ACS Publications, v. 42, n. 9, p. 1965–1976, 2003.
- [Smith 1996]SMITH, B. C. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. [S.I.]: CRC press, 1996.
- [Soares 2001]SOARES, A. *Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina*. 15–25 p. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- [Soares et al. 2010]SOARES, C. et al. Forage turnip, sunflower, and soybean biodiesel obtained by ethanol synthesis: Production protocols and thermal behavior. *Fuel*, Elsevier, v. 89, n. 12, p. 3725–3729, 2010.

Referências

- [Soto et al. 2008]SOTO, M. L. et al. Charcoal adsorption of phenolic compounds present in distilled grape pomace. *Journal of food engineering*, Elsevier, v. 84, n. 1, p. 156–163, 2008.
- [Souza et al. 2009]SOUZA, A. D. V. de et al. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-manso, nabo-forrageiro e crambe. *Pesq. agropec. bras., Brasília, SciELO Brasil*, v. 44, n. 10, p. 1328–1335, 2009.
- [Souza 2009]SOUZA, J. *Mesocarpo do coco verde (Cocos nucífera) como adsorvente para os corantes: turquesa remazol e azul remazol*. 134 p. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2009.
- [Sricharoenchaikul e Atong 2009]SRICHAROENCHAIKUL, V.; ATONG, D. Thermal decomposition study on jatropha curcas l. waste using tga and fixed bed reactor. *Journal of analytical and applied Pyrolysis*, Elsevier, v. 85, n. 1, p. 155–162, 2009.
- [Sricharoenchaikul et al. 2008]SRICHAROENCHAIKUL, V. et al. Preparation and characterization of activated carbon from the pyrolysis of physic nut (jatropha curcas l.) waste. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 22, n. 1, p. 31–37, 2008.
- [Steiner 2003]STEINER, G. *Measurement Techniques*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003. 70–88 p.
- [Sun e Yang 2003]SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle. *Water Research*, Elsevier, v. 37, n. 7, p. 1535–1544, 2003.
- [Suzuk 1990]SUZUK, M. Adsorption engineering. *Elsevier Applied Science: Amsterdam*, p. 278, 1990.
- [Tan, Ahmad e Hameed 2008]TAN, I.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, 2008.
- [Tan, Hameed e Ahmad 2007]TAN, I.; HAMEED, B.; AHMAD, A. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 127, n. 1, p. 111–119, 2007.
- [Tavares et al. 2003]TAVARES, C. et al. Isotermas de adsorção de cobre (ii) sobre biomassa fúngica morta. *Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção–EBA, Rio de Janeiro–RJ*, p. 24–31, 2003.
- [Teixeira, Coutinho e Gomes 2001]TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.
- [Titus, Kalkar e Gaikar 2003]TITUS, E.; KALKAR, A.; GAIKAR, V. Equilibrium studies of adsorption of amino acids on nazsm-5 zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 223, n. 1, p. 55–61, 2003.

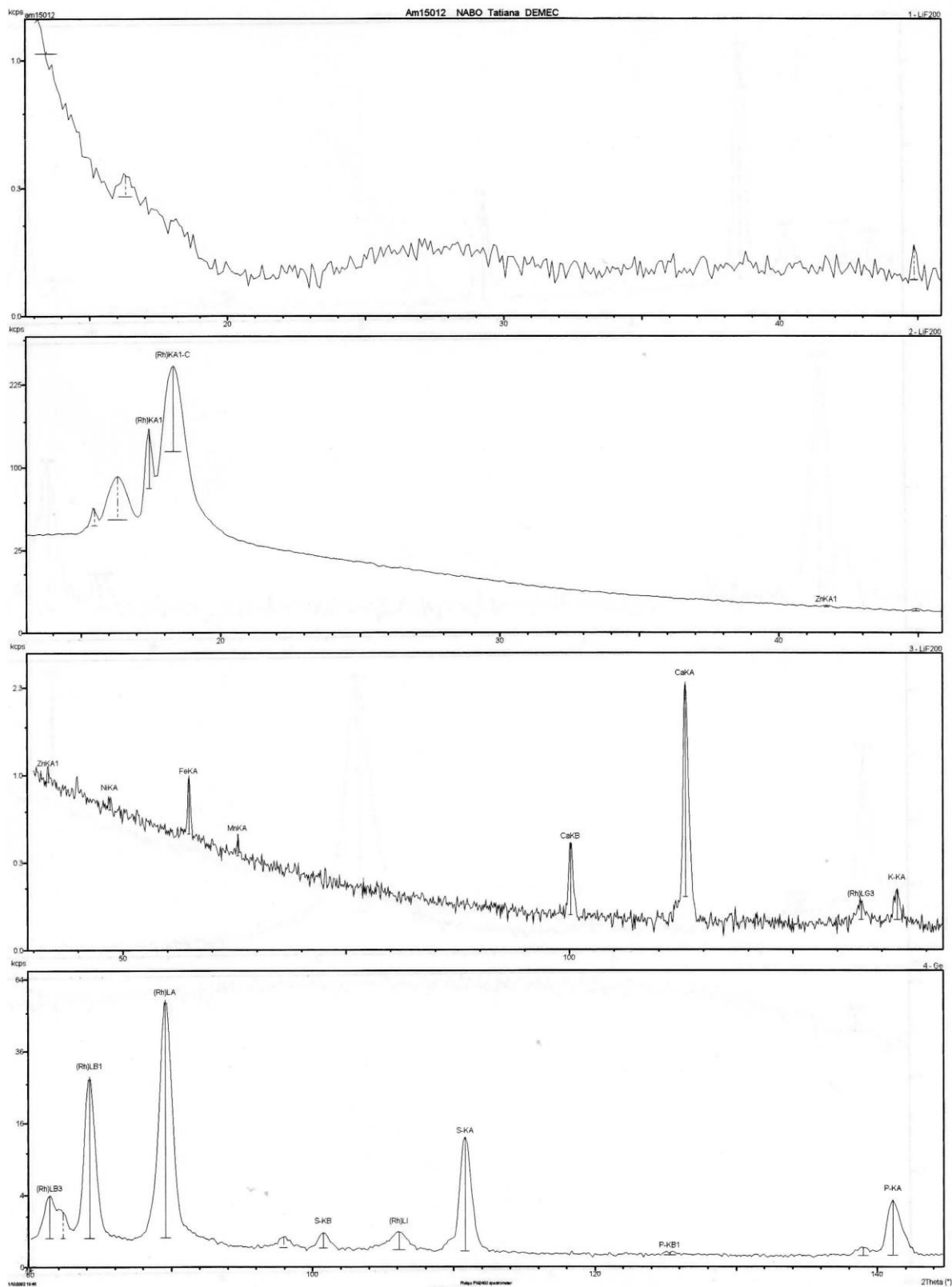
Referências

- [Tongpoothorn et al. 2011]TONGPOOTHORN, W. et al. Preparation of activated carbon derived from jatropha curcas fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Design*, Elsevier, v. 89, n. 3, p. 335–340, 2011.
- [Treybal 1968]TREYBAL, R. E. *Mass-transfer operations*. [S.l.]: McGraw-Hill New York, 1968. v. 2.
- [Vadivelan e Kumar 2005]VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 286, n. 1, p. 90–100, 2005.
- [Valle et al. 2009]VALLE, P. W. et al. Combination of fractional factorial and doehlert experimental designs in biodiesel production: ethanolysis of raphanus sativus l. var. oleiferus stokes oil catalyzed by sodium ethoxide. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 23, n. 10, p. 5219–5227, 2009.
- [Visser et al. 2011]VISSER, E. M. et al. Bioethanol production potential from brazilian biodiesel co-products. *biomass and bioenergy*, Elsevier, v. 35, n. 1, p. 489–494, 2011.
- [Wan et al. 2009]WAN, Y. et al. Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier, v. 86, n. 1, p. 161–167, 2009.
- [Wang et al. 2010]WANG, L. et al. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from polygonum orientale linn: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, Elsevier, v. 254, n. 1, p. 68–74, 2010.
- [Weber e Morris 1963]WEBER, W.; MORRIS, J. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *JOURNAL OF SANITARY ENGINEERING DIVISION (PROCEEDING OF THE ASCE)*, v. 89, p. 31–60, 1963.
- [Wigmans 1989]WIGMANS, T. Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon*, Elsevier, v. 27, n. 1, p. 13–22, 1989.
- [Xin-Hui et al. 2011]XIN-HUI, D. et al. Preparation of activated carbon from jatropha hull with microwave heating: optimization using response surface methodology. *Fuel Processing Technology*, Elsevier, v. 92, n. 3, p. 394–400, 2011.
- [Yang et al. 2002]YANG, K. S. et al. Further carbonization of anisotropic and isotropic pitch-based carbons by microwave irradiation. *Carbon*, Elsevier, v. 40, n. 6, p. 897–903, 2002.
- [Yang et al. 2004]YANG, Y. et al. ph-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. *Langmuir*, ACS Publications, v. 20, n. 16, p. 6736–6741, 2004.
- [Yangyin, Aroua e Daud 2007]YANGYIN, C.; AROUA, M.; DAUD, W. Review of modification of activated carbon for enhancing contaminant uptake from aqueous solutions. *Separ Purific Technol*, v. 52, p. 403–415, 2007.

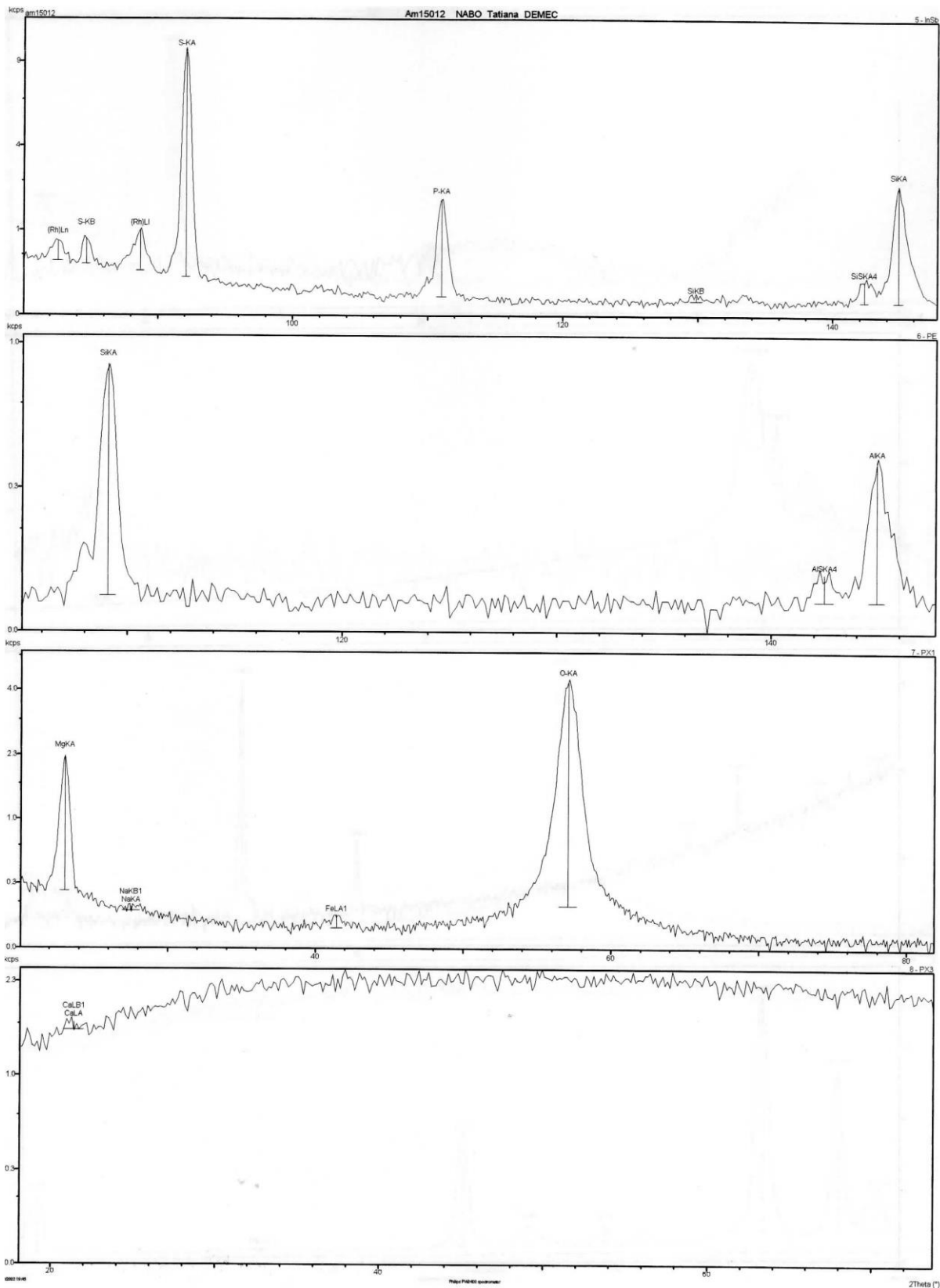
Referências

- [Zabaniotou et al. 2008]ZABANIOTOU, A. et al. Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 33, n. 10, p. 2433–2444, 2008.
- [Zafar, Nadeem e Hanif 2006]ZAFAR, M. N.; NADEEM, R.; HANIF, M. A. Biosorption of nickel from protonated rice bran. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, v. 147, n. 1, p. 687–695, 2006.
- [Zanoni e Carneiro 2001]ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, v. 29, n. 174, p. 61–64, 2001.

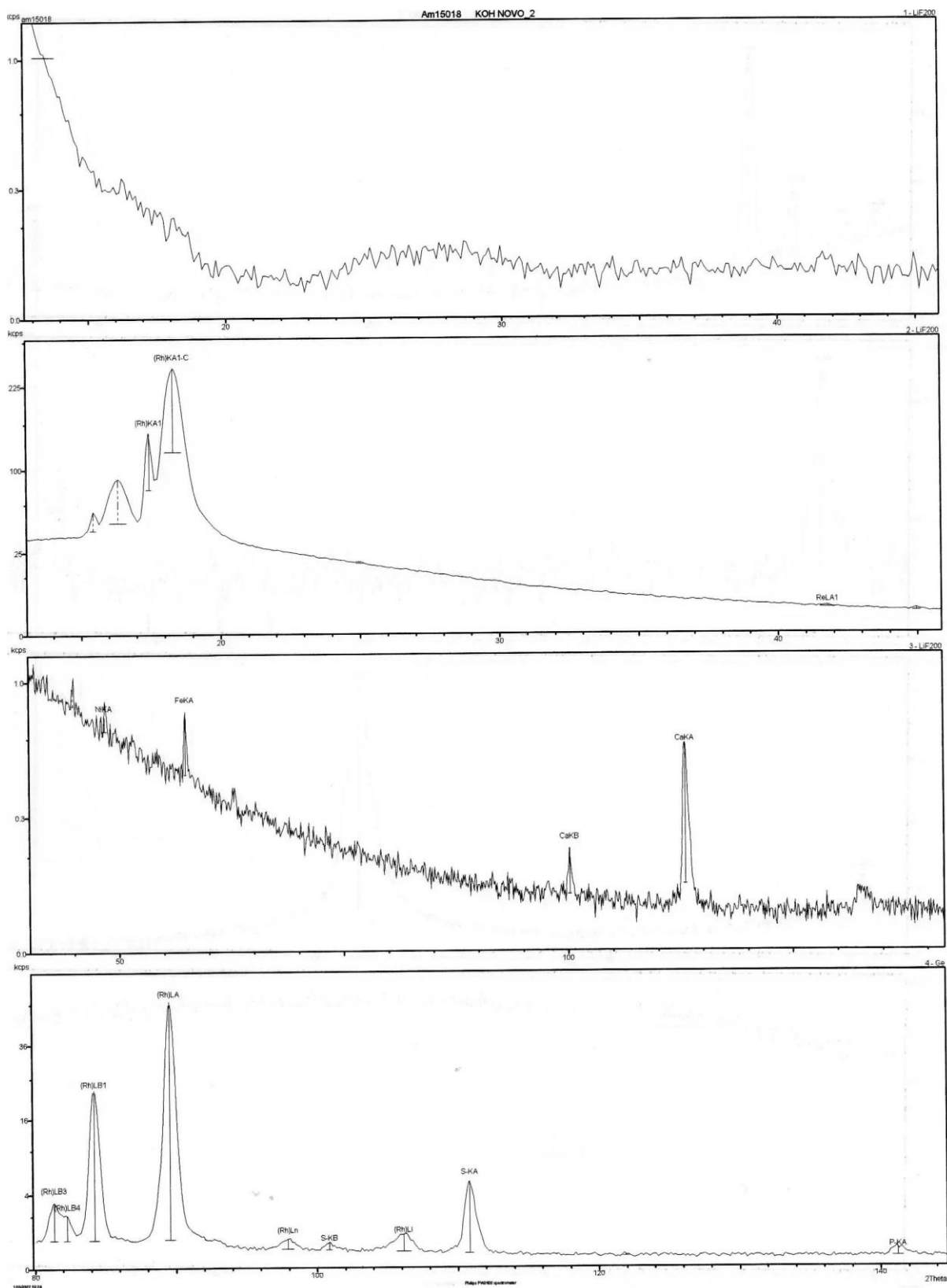
Anexo A: FRX da amostra A1 (Biosorvente – Nabo in natura)



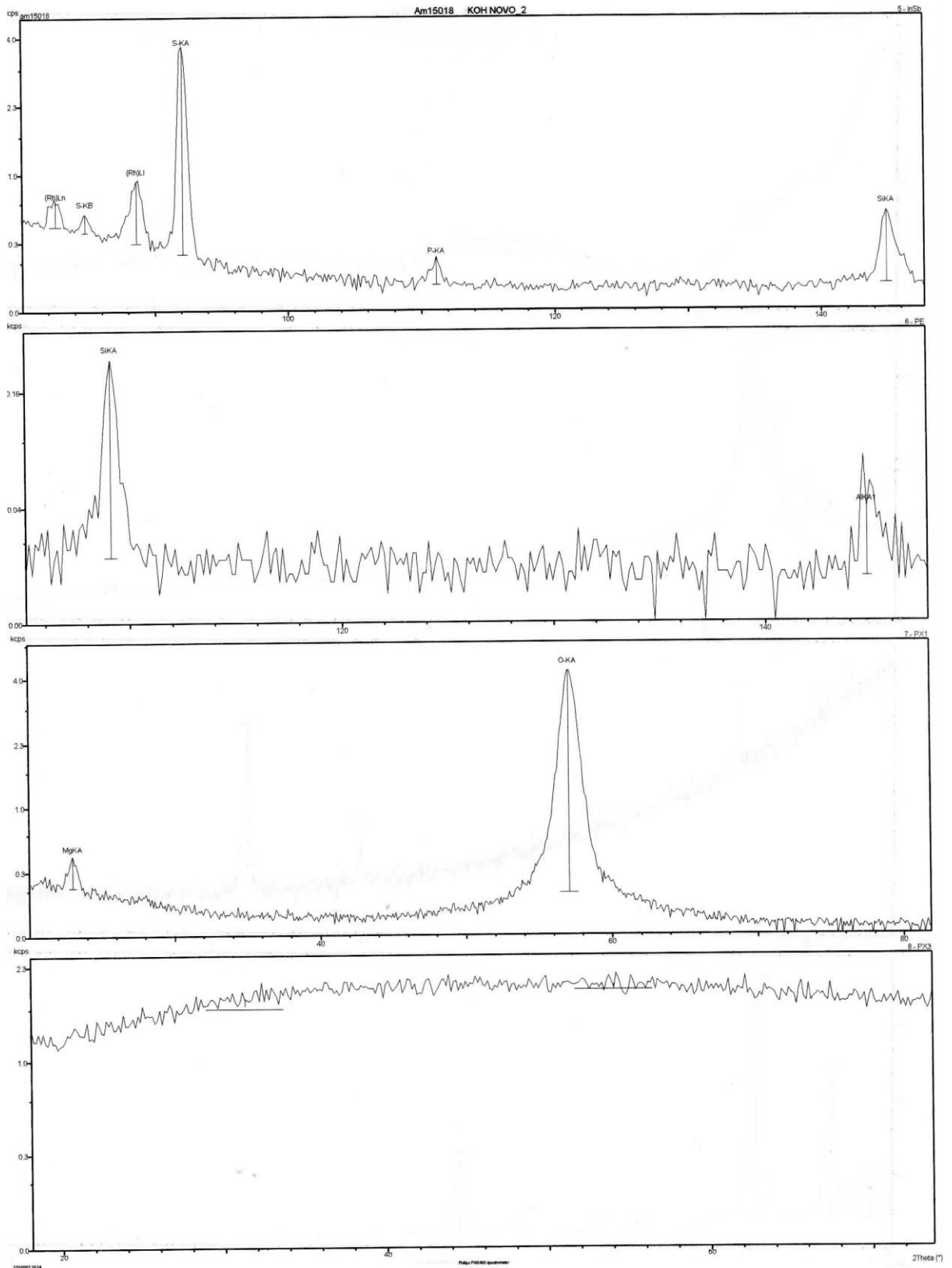
Anexos



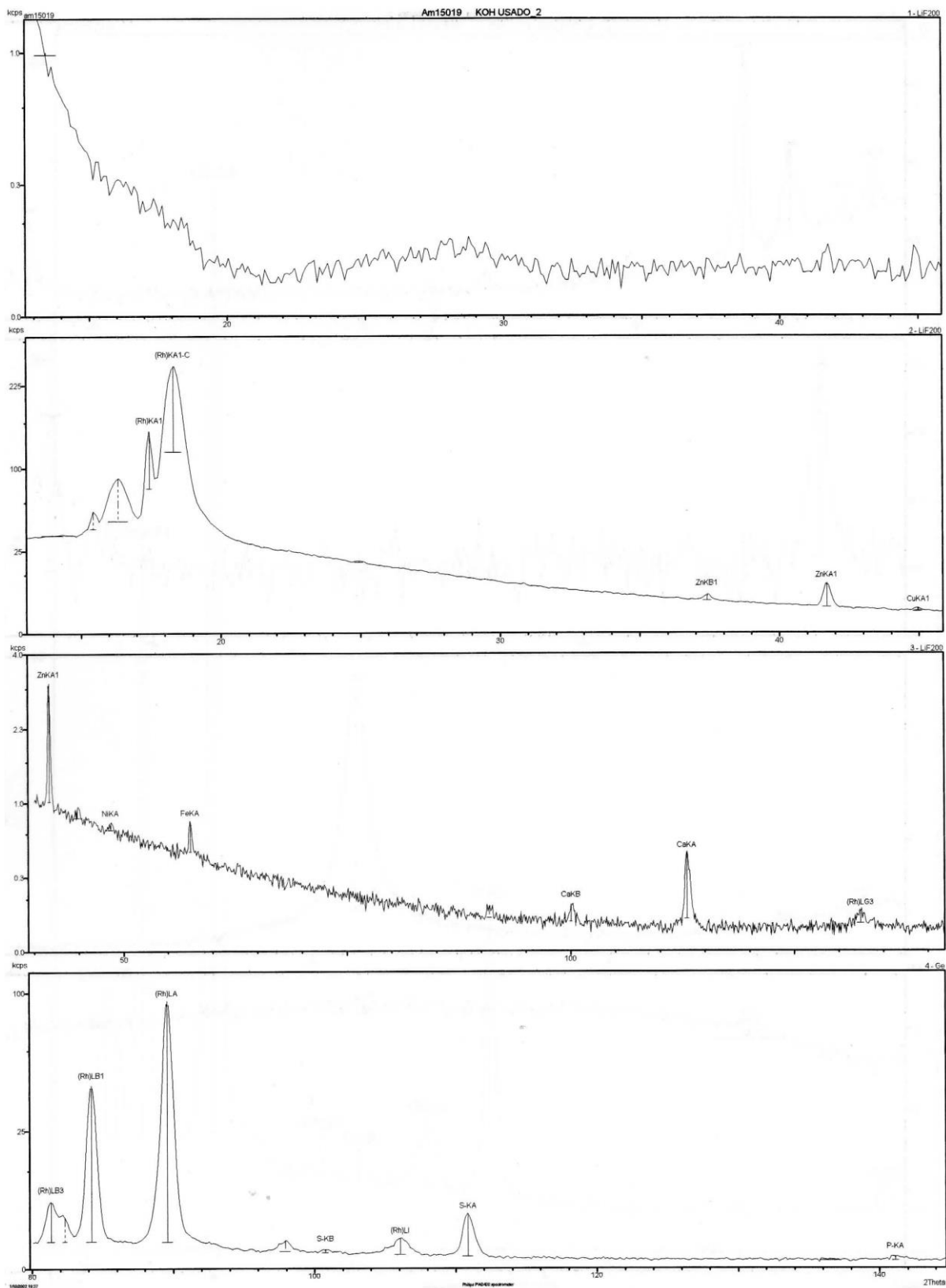
Anexo B: FRX da amostra A6 (KOH MW) – Antes do ensaio de adsorção



Anexos



Anexo C: FRX da amostra A6 (KOH MW) – Após ensaio de adsorção



Anexos

