

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ADSORTIVAS DE
CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS VIA
TRATAMENTO TERMOQUÍMICO CONVENCIONAL E
NÃO CONVENCIONAL COM VISTAS À REMOÇÃO
DE CÁDMIO EM MEIO AQUOSO**

VITOR CELIO SOARES

BELO HORIZONTE - MG
Fevereiro/2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ADSORTIVAS DE
CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS VIA
TRATAMENTO TERMOQUÍMICO CONVENCIONAL E
NÃO CONVENCIONAL COM VISTAS À REMOÇÃO
DE CÁDMIO EM MEIO AQUOSO**

VITOR CELIO SOARES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração: Energia e Sustentabilidade.

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

Belo Horizonte - MG
Fevereiro/2017

S676a

Soares, Vitor Celio.

Avaliação das propriedades adsorptivas de carvões ativados produzidos via tratamento termoquímico convencional e não convencional com vistas à remoção de cádmio em meio aquoso [manuscrito] / Vitor Celio Soares. - 2017.

162 f., enc.: il.

Orientadora: Adriana Silva Franca.

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

Anexos: f. 153-162

Bibliografia: f. 138-152.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Cádmio - Teses. 3. Carbono ativado - Teses. 4. Adsorção - Teses. 5. Microondas - Teses. I. Franca, 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 DAS PROPRIEDADES ADSORTIVAS DE CARVÕES
ATIVADOS PRODUZIDOS VIA TRATAMENTO TERMOQUÍMICO
CONVENCIONAL E NÃO CONVENCIONAL COM VISTAS À
REMOÇÃO DE CÁDMIO EM MEIO AQUOSO"**

VITOR CELIO SOARES

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 17 de fevereiro de 2017.

Por:

Prof. Adriana Silva França

Orientadora - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/UFMG

Prof. Leandro Vinícius Alves Gurgel
Universidade Federal de Ouro Preto

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais,
Luzia e Sebastião pelo
apoio e à minha
companheira de todas as
horas, Natália.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, sem o qual não seria possível chegar até aqui.

Aos meus pais pelo apoio, carinho e compreensão não só durante o desenvolvimento deste trabalho, mas durante toda minha vida.

À Natália, pelo incentivo, companheirismo, amor, amizade e exemplo pessoal e profissional.

À “família Spock”, por todo carinho, amizade e consideração.

À minha orientadora Prof^a. Adriana Silva Franca e ao Prof.^o Leandro Soares de Oliveira pela oportunidade, profissionalismo, confiança e ensinamentos.

Aos meus amigos de laboratório, por toda ajuda, companheirismo, paciência e momentos de descontração.

Aos meus amigos do “disco voador” pela amizade e paciência durante todos esses anos.

Ao Laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG pelas análises de DRX.

Ao Laboratório de Análise Elementar do Departamento de Química da UFMG pelas análises de análise elementar CHN.

Ao Roberto Berlini pelo fornecimento das cascas de café utilizadas neste trabalho.

Aos demais que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Foi avaliado neste trabalho o uso do método convencional (mufla) e não convencional (micro-ondas) como fonte de calor para produção de carvões ativados visando adsorver cádmio em meio aquoso. Para isto, utilizou-se o método de Taguchi para avaliação dos fatores de influência na produção e otimização de três tipos de carvões: MF, carbonizado e ativado em mufla em etapa única; MW, carbonizado e ativado em micro-ondas em etapa única e MFW, carbonizado em mufla e ativado em micro-ondas. O agente ativador para todos os carvões foi HNO_3 , e o precursor utilizado foi casca de café. Com os carvões ativados otimizados, avaliaram-se diversas características físico-químicas por meio de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), análise elemental (CHN), difração de raios x (DRX), método de Boehm, pH_{pH} e estimativa da área superficial específica por meio da adsorção de azul de metileno e número de iodo. Além disso, avaliaram-se também as características adsorptivas dos carvões ativados otimizados por meio de influência do pH e dose de adsorvente na adsorção de cádmio, cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção de cádmio, além de ensaios preliminares de adsorção de outros metais e competição. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura favoreceu a adsorção de cádmio, e que processo de adsorção é de natureza química para todos os carvões ativados. O modelo cinético que apresentou os melhores ajustes foi o de pseudo-segunda ordem, e o modelo de equilíbrio que representou melhor os dados foi o de Langmuir-Freundlich. De forma geral, o carvão preparado em mufla (MF) apresentou melhores características adsorptivas em temperatura ambiente. O carvão preparado em micro-ondas (MW) apresentou melhores características estruturais, sendo mais poroso e com maior área superficial. Ainda, o carvão carbonizado em mufla e ativado em micro-ondas (MFW) apresentou melhores características funcionais, com grande quantidade de grupos funcionais ácidos em comparação com os demais carvões ativados. Portanto, é viável o uso de mufla e micro-ondas para preparo de adsorventes utilizando cascas de café como precursor e HNO_3 como ativador. Entretanto, a escolha do tipo de tratamento termoquímico pode influenciar bastante nas características físico-químicas do carvão ativado e, portanto, em sua capacidade de adsorção.

Palavras-chave: casca de café, micro-ondas, mufla, adsorção, carvão ativado, cádmio, resíduos agro alimentícios.

ABSTRACT

The conventional (muffle oven) and non-conventional method (microwave oven) were evaluated as heat sources for the production of activated carbon in order to adsorb cadmium in aqueous solution. For this, the Taguchi method was used to evaluate the influence factors in the production and optimization of three types of carbons; MF, carbonized and activated in muffle in a single step; MW, carbonized and activated in single microwave stage; and MFW, carbonized in muffle and activated in microwave oven in two steps. The activating agent for all carbons was HNO_3 , and the precursor used was coffee husks. Several physicochemical characteristics were evaluated in optimized carbons through Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric analysis (TGA), Elemental analysis (CHN), X-ray diffraction (XRD), Boehm titration Method, pH_{pzc} and specific surface area estimation by methylene blue adsorption study and iodine number. Furthermore, it also evaluated the adsorption characteristics of the activated carbons optimized by pH influence and adsorbent dosage in the cadmium adsorption, adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics, in addition to preliminary adsorption tests of other metals and competition. The results showed that the increase in temperature favored the cadmium adsorption, and that adsorption process is chemical in nature for all activated carbons. The kinetic model that presented the best fitting was the pseudo-second order model, and the equilibrium model that presented the best fitting was Langmuir-Freundlich. In general, the carbon prepared in muffle oven (MF) had better adsorption characteristics at room temperature. The carbon prepared by microwave heating (MW) presented better structural characteristics, such as high number of acid functional groups, more porous and large surface area. In addition, the activated carbon carbonized in muffle oven and activated in microwave heating (MFW) had better functional characteristics, as large acid functional groups in comparison to the other activated carbons. Therefore, it is feasible to use muffle oven and microwave heating to prepare adsorbents using coffee husks as precursor and HNO_3 as activating agent. However, the thermochemical treatment has high influence on physicochemical characteristics of the activated carbon and, therefore, its adsorption capacity.

Keywords: coffee husks, microwave heating, muffle oven, adsorption, activated carbon, cadmium, agrofood wastes.

LISTA DE FIGURAS

Figura I-1: Ilustração da fisissorção e quimissorção (Berger e Bhowan, 2011).....	22
Figura I-2: Ilustração da cinética de adsorção (Nascimento <i>et al.</i> , 2014).....	24
Figura I-3: Classificação de isotermas segundo Giles. As linhas pontilhadas “c” do subgrupo 2 são referentes a não formação de um platô, indicando que não é clara a capacidade de adsorção do sistema (Giles <i>et al.</i> , 1974) .	29
Figura I-4: Efeito do parâmetro “1/n” na isoterma de Freundlich (Worch, 2012).	32
Figura I-5: Produção Mundial de café em 2015 (Consórcio Pesquisa Café 2016)....	36
Figura I-6: Desenho esquemático do fruto do café (Wintgens, 2012).	37
Figura I-7: Fluxograma do processo de beneficiamento do café (Adaptado de Oliveira e Franca, 2015).....	38
Figura I-8: Representação tridimensional (A) e bidimensional (B) da estrutura de materiais porosos (Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio, 1998).	39
Figura I-9: Modelo bidimensional para estrutura de um carvão ativado (Shinn, 1984).	40
Figura I-10: Mecanismos de aquecimento convencional e por micro-ondas (Bermúdez <i>et al.</i> , 2015).....	43
Figura I-11: Ilustração de um micro-ondas caseiro (Barboza <i>et al.</i> , 2001).	44
Figura I-12: Possíveis grupos funcionais presentes na superfície de carvões ativados: a) grupos carboxílicos, b) anidridos carboxílicos, c) lactonas, d) lactol, e) grupos fenólicos, f) grupos carbonílicos, g) quinonas e h) éter. (Boehm, 1994)	45
Figura I-13: Espectro de radiação eletromagnética (Leite e Prado, 2012).	49
Figura I-14: Mecanismo de geração do espectro de infravermelho em um pó (Armaroli <i>et al.</i> , 2004).....	50
Figura I-15: Ilustração da Lei de Bragg (Bleicher e Sasaki, 2000).	52
Figura II-1: Amostra utilizada na produção dos carvões (autor).	54
Figura II-2: Calibração do micro-ondas utilizado (Autor).	56
Figura II-3: Percentual de remoção e rendimento dos carvões ativados.....	57
Figura II-4: Fluxograma do processo de produção dos carvões otimizados.	61
Figura II-5: Média das razões S/N e valores ótimos para carvões produzidos em micro-ondas.....	68

Figura II-6: Comparação do valor ótimo e demais para capacidade máxima de adsorção para carvões produzidos em micro-ondas.....	69
Figura II-7: Média das razões S/N e valores ótimos para carvões produzidos em mufla.	74
Figura II-8: Comparação do valor ótimo e demais para capacidade máxima de adsorção pelos carvões produzidos em mufla.	75
Figura II-9: Média das razões S/N e valores ótimos para carvões produzidos em mufla + micro-ondas.....	78
Figura II-10: Comparação do valor ótimo e demais para capacidade máxima de adsorção pelos carvões produzidos em mufla + micro-ondas.....	79
Figura III-1: Espectro IV com destaque para os principais estiramentos nos carvões produzidos em Micro-ondas (MW), Mufla (MF), Carbonizado em mufla e ativado em micro-ondas (MFW) bem como o precursor.	88
Figura III-2: Análise termogravimétrica em atmosfera inerte (N ₂) para carvões produzidos em Micro-ondas (MW), Mufla (MF), Carbonizado em mufla e ativado em micro-ondas (MFW) e precursor.	90
Figura III-3: Curva TG/DTG detalhada para o precursor em atmosfera inerte (N ₂). ...	91
Figura III-4: Curva TG/DTG detalhada para o carvão MF em atmosfera inerte (N ₂). ...	91
Figura III-5: Curva TG/DTG detalhada para carvão MW em atmosfera inerte (N ₂). ...	92
Figura III-6: Curva TG/DTG detalhada para o carvão MFW em atmosfera inerte (N ₂).	92
Figura III-7: Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante (ar sintético) para carvões produzidos em Micro-ondas (MW), Mufla (MF), Carbonizado em mufla e ativado em micro-ondas (MFW) e precursor.	93
Figura III-8: Curva TG/DTG detalhada para o precursor em atmosfera oxidante (ar sintético).	94
Figura III-9: Curva TG/DTG detalhada para o carvão MF em atmosfera oxidante (ar sintético).	95
Figura III-10: Curva TG/DTG detalhada para o carvão MW em atmosfera oxidante (ar sintético).	95
Figura III-11: Curva TG/DTG detalhada para o carvão MFW em atmosfera oxidante (ar sintético).	96
Figura III-12: DRX dos carvões ativados MFW (produzido em micro-ondas e mufla), MF (produzido em mufla) e MW (produzido em micro-ondas).	97
Figura III-13: Composição elementar do precursor e dos carvões ativados produzidos em mufla e micro-ondas (MFW), mufla (MF) e micro-ondas (MW).	98

Figura III-14: Determinação do pH_{pcz} dos carvões otimizados produzidos em mufla e micro-ondas (MFW), mufla (MF) e micro-ondas (MW).....	100
Figura III-15: Especificação de cádmio em função do pH. Concentração inicial: 500 mg/L. Substância de partida: Nitrato de Cádmio. Curvas realizadas com auxílio do software Visual MINTEQ ® 3.1.	101
Figura III-16: Determinação dos grupos funcionais pelo método de Boehm dos carvões produzidos em mufla e micro-ondas (MFW), mufla (MF) e micro-ondas (MW).....	102
Figura III-17:Isotermas de adsorção de Azul de metileno (25°C, 1g/L, 150 rpm)....	103
Figura III-18: Aplicação do método ASTM D4607.	104
Figura IV-1: Influência do pH na adsorção de Cádmio por a)MW (carvão produzido em micro-ondas), b) MFW(carvão produzido em micro-ondas e mufla) e c) MF (carvão produzido em mufla). Condições experimentais: 25°C, 150 rpm, 24 h, C_0 :30 mg/L, Dose adsorvente: 1g/L.	113
Figura IV-2: Efeito da dosagem na adsorção de cádmio pelo carvão produzido em mufla MF ($pH_{inicial}=7$), carvão produzido em micro-ondas MW ($pH_{inicial}=5$) e carvão produzido em mufla e micro-ondas MFW ($pH_{inicial}=4$). Condições fixas: $C_0=100$ mg/L, 25°C, 150 rpm, 24 h,	115
Figura IV-3: Modelo de pseudo-primeira ordem aplicado à adsorção de cádmio pelo carvão MW (25°C, 150 rpm, $pH_{inicial}=5$).	118
Figura IV-4: Modelo de pseudo-segunda ordem ajustado aos dados nos carvões a)Carvão produzido em micro-ondas MW ($pH_{inicial}=5$), b)Carvão produzido em mufla MF ($pH_{inicial}=7$) e c)carvão produzido em mufla e micro-ondas MFW ($pH_{inicial}=4$); Demais condições: 25°C, 150 rpm; Dose: 1g/L.	119
Figura IV-5: Aplicação do modelo de Difusão intrapartícula aos carvões a) carvão produzido em micro-ondas MW, b)Carvão produzido em mufla MF e c)carvão produzido em mufla e micro-ondas MFW.	121
Figura IV-6: Modelo de difusão com destaque para pontos de mudança de inclinação. ($C_0=150$ mg/L).	122
Figura IV-7: Aplicação do modelo de Boyd aos dados cinéticos para o carvão MF.	123
Figura IV-8: Aplicação do modelo de Boyd aos dados cinéticos para o carvão MW.	124
Figura IV-9: Aplicação do modelo de Boyd aos dados cinéticos para o carvão MFW.	124
Figura IV-10: Dados experimentais e ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich para adsorção de cádmio pelos carvões ativados a)produzido em micro-ondas	

MW, b)produzido em mufla MF e c)produzido em mufla e micro-ondas MFW.....	128
Figura IV-11: Aplicação da equação de Van't Hoff para os carvões MF, MW e MFW. Constante de equilíbrio K utilizada: coeficiente de partição.	132
Figura IV-12: Ensaio de adsorção monoelementar.	133
Figura IV-13: Ensaio de adsorção multielementar.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela I-1: Diferenças principais entre Fisissorção e Quimissorção*	23
Tabela II-1: Fatores e níveis utilizados no estudo em micro-ondas.....	62
Tabela II-2: Matriz ortogonal L9 de experimentos em micro-ondas.....	62
Tabela II-3: Fatores e níveis utilizados no estudo em mufla.	63
Tabela II-4: Matriz ortogonal L9 de experimentos em mufla.....	63
Tabela II-5: Fatores e níveis utilizados no estudo em mufla e micro-ondas.....	64
Tabela II-6: Matriz ortogonal L9 de experimentos em mufla e micro-ondas.....	65
Tabela II-7: Aplicação do método de Taguch para carvões produzidos em micro-ondas	66
Tabela II-8: Tabela de resposta para média das razões S/N para carvões produzidos em micro-ondas.....	66
Tabela II-9: Valores médios de capacidade máxima de adsorção para carvões produzidos em micro-ondas	69
Tabela II-10: Análise de variância para carvões produzidos em micro-ondas	71
Tabela II-11: Aplicação do método de Taguch para carvões produzidos em mufla ..	72
Tabela II-12: Tabela de resposta para média das razões S/N para carvões produzidos em mufla	72
Tabela II-13: Valores médios de capacidade de adsorção para carvões produzidos em mufla.....	75
Tabela II-14: Análise de variância para carvões produzidos em mufla	76
Tabela II-15: Aplicação do método de Taguchi em carvões produzidos em mufla + micro-ondas.....	77
Tabela II-16: Tabela de resposta para média das razões S/N para carvões produzidos em mufla + micro-ondas	77
Tabela II-17: Valores médios de capacidade de adsorção dos carvões produzidos em mufla + micro-ondas.....	80
Tabela II-18: Análise de variância para carvões produzidos em mufla + micro-ondas	80
Tabela III-1: Atribuição dos principais picos do espectro de infravermelho.....	89
Tabela III-2: Parâmetros de Langmuir para adsorção de A.M.....	103
Tabela III-3: Dados do ensaio de número de lodo.	104

Tabela III-4: Cálculo da área superficial específica	105
Tabela IV-1: Dados dos ensaios cinéticos para o carvão MF	116
Tabela IV-2: Dados dos ensaios cinéticos para o carvão MW	116
Tabela IV-3: Dados dos ensaios cinéticos para o carvão MFW	117
Tabela IV-4: Coeficientes do modelo de difusão intrapartícula para os carvões ativados.....	123
Tabela IV-5: Dados de equilíbrio e modelos de isothermas para MW.....	125
Tabela IV-6: Dados de equilíbrio e modelos de isothermas para MF	126
Tabela IV-7: Dados de equilíbrio e modelos de isothermas para MFW	127
Tabela IV-8: Parâmetros termodinâmicos estimados para adsorção de Cd ²⁺	131

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Contexto	16
1.2 Objetivo geral	17
1.3 Objetivos específicos	18
1.4 Organização do Trabalho	18
CAPÍTULO I	20
REVISÃO DE LITERATURA	20
1 Introdução	20
2 Fundamentação teórica	20
2.1 Contaminação por metais tóxicos	20
2.2 Fenômeno de adsorção	21
2.3 Cinética de adsorção	23
2.4 Equilíbrio de adsorção	28
2.4.1 Termodinâmica de adsorção	34
2.4.2 Fatores que afetam a adsorção de metais	35
2.5 Café: Produção, beneficiamento e resíduos	36
2.6 Carvão ativado: Características e aplicações	39
2.7 Método convencional e não-convencional de aquecimento	42
2.7.1 Aquecimento por micro-ondas	43
2.8 Métodos de caracterização	45
2.8.1 Método de Boehm	45
2.8.2 Estimativa de área superficial	47
2.8.3 Ponto de carga zero (PCZ)	48
2.8.4 Espectroscopia na Região do IV com transformada de Fourier (FTIR)	49
2.8.5 Análise termogravimétrica (TGA)	51
2.8.6 Análise Elementar	51
2.8.7 Difração de raios-x	51
CAPÍTULO II	53

PRODUÇÃO OTIMIZADA DE CARVÕES ATIVADOS	53
1 Introdução	53
2 Materiais e metodologia	53
2.1 Precursor	53
2.2 Reagentes e equipamentos.....	54
2.3 Ensaio preliminares e padronização de experimentos	55
2.4 Planejamento experimental	58
2.4.1 Carbonização em micro-ondas.....	61
2.4.2 Carbonização em mufla.....	63
2.4.3 Carbonização em mufla e micro-ondas	64
3 Resultados e discussão.....	65
3.1 Carbonização e ativação em micro-ondas	65
3.2 Carbonização e ativação em mufla	71
3.2 Carbonização em mufla e ativação em micro-ondas.....	76
4 Conclusões.....	81
CAPÍTULO III	82
CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	82
1 Introdução	82
2 Materiais e metodologia	82
2.1 Reagentes e equipamentos.....	82
2.2 Caracterização dos adsorventes	83
2.2.1 Espectroscopia na região do IV por Transformada de Fourier (FTIR).....	83
2.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)	83
2.2.4 Análise Elementar (CHN)	84
2.2.5 pH no ponto de carga zero (pH _{pcz})	84
2.2.6 Química de superfície pelo método de Boehm.....	84
2.2.7 Estimativa de área superficial.....	86
2.2.8 Difração de raios-x (DRX)	87
3 Resultados e discussão.....	88
3.1 Espectroscopia na região do IV por Transformada de Fourier (FTIR).....	88
3.2 Análise termogravimétrica (TGA)	90
3.3 Difração de raios-x (DRX)	96
3.4 Análise Elementar (CHN)	98

3.5 pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})	99
3.6 Química de superfície pelo método de Boehm.....	101
3.7 Estimativa de área superficial.....	103
4 Conclusões.....	105
CAPÍTULO IV.....	107
ENSAIOS DE ADSORÇÃO	107
1 Introdução	107
2 Materiais e metodologia	107
2.1 Reagentes e equipamentos.....	107
2.2 Ensaio de adsorção.....	108
2.2.1 Influência do pH na adsorção de Cádmio	108
2.2.2 Influência da dosagem de adsorvente	109
2.2.3 Cinética de adsorção.....	109
2.2.4 Equilíbrio de adsorção	110
2.2.5 Termodinâmica de adsorção.....	110
2.2.6 Ensaio preliminar: Adsorção de outros metais e seletividade	111
3 Resultados e discussão.....	112
3.1 Influência do pH na adsorção de Cádmio.....	112
3.2 Influência da dosagem de adsorvente.....	114
3.3 Cinética de adsorção.....	116
3.4 Equilíbrio de adsorção.....	124
3.4.1 Natureza da adsorção	130
3.5 Termodinâmica de adsorção	130
3.6 Ensaio preliminar: Adsorção de outros metais e seletividade.....	133
4 Conclusões.....	134
CONCLUSÕES INTEGRADAS	136
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	137
REFERÊNCIAS.....	138
ANEXO A	153
ANEXO B	159

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do café – ABIC, o Brasil alcançou em 2015 cerca de 30% da produção mundial de café, correspondente a quase 2,6 milhões de toneladas. É uma quantidade considerável de café produzida, o que por consequência, gera um relevante volume de resíduos de café. Este resíduos incluem principalmente cascas e polpa, uma vez que o produto de interesse – os grãos – constitui apenas entre 50-55% da matéria seca do fruto (Vincent, 1987). Desta forma, é de suma importância a realização de estudos objetivando a reutilização de resíduos de café principalmente no Brasil, visando um desenvolvimento mais sustentável.

Um dos meios de reutilizar os resíduos de café é no tratamento de efluentes líquidos. Dentre os principais problemas associados a tal tipo de efluentes, destaca-se a contaminação ambiental por metais pesados, um problema que afeta principalmente o solo e os cursos d'água. Na maioria das vezes, esta contaminação está associada a alguma atividade industrial, como mineração, galvanoplastia, fabricação de baterias, metalurgia, dentre outras. Dentre os metais mais comumente encontrados, destacam-se o cromo, cobre, cádmio e zinco (Doble e Kumar, 2005).

Uma vez que metais pesados não são degradáveis, um tratamento eficaz deve ter como base a retirada deste metais do meio e, se possível, a sua recuperação. Existem atualmente diversos métodos físico-químicos para tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, como neutralização, precipitação eletroquímica, osmose reversa e adsorção. Dentre estes, a adsorção tem a vantagem de ser uma técnica versátil, seletiva, de fácil operação e utilização. Além disso, existe a possibilidade em alguns casos, de regenerar o adsorvente e recuperar o adsorvato (poluente) para reutilização do adsorvente (Varma *et al.*, 2013).

O carvão ativado é o principal material aplicado para processo de adsorção. Este é formado a partir da carbonização de matérias-primas carbonáceas seguida por ativação química e/ou física. É um material poroso com elevada área superficial, variando normalmente entre 200 e 2000 m² g⁻¹ (Oliveira e Franca, 2011).

Os principais fatores que afetam a capacidade adsorptiva do carvão ativado são o tratamento térmico (carbonização), o tipo de ativação realizada (física ou química) e a matéria-prima carbonácea de origem. Estes fatores influenciam tanto as características físicas do carvão ativado (tamanho e quantidade de poros, área superficial, estabilidade, etc) quanto as propriedades químicas de sua superfície (grupos funcionais, carga superficial, composição elementar, etc). Em conjunto, todas estas características influenciam as propriedades adsorptivas do carvão ativado (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006a).

A matéria-prima carbonácea, chamada de “precursor”, pode ter diversas origens, sendo os mais comuns os de origem polimérica ou vegetal, como resíduos agroindustriais. As vantagens do uso destes materiais como precursor são principalmente o baixo custo, alta disponibilidade e o fato de ser de fonte renovável (Oliveira *et al.*, 2009). Dentre estes pode-se citar as cascas de café, principais resíduos oriundos do processamento de café e gerados em grande quantidade em países como Brasil, Colômbia, Vietnã e Índia (Oliveira e Franca, 2015). Esse resíduo é utilizado de forma limitada em aplicações como produção de combustíveis, na extração de compostos químicos, aditivos em alimentação animal e como precursor para carvões ativados (Oliveira *et al.*, 2009).

Desta forma, neste trabalho foram produzidos carvões ativados utilizando cascas de café como material precursor e ácido nítrico como agente ativador. Os materiais foram submetidos a diferentes tratamentos termoquímicos, variando a fonte de aquecimento (mufla, micro-ondas ou ambos), e outros parâmetros de processamento em cada um destes tratamentos termoquímicos, como razão de impregnação, potência, tempo, taxa de aquecimento e temperatura. Foram realizados ensaios de produção e caracterização dos adsorventes, e adsorção de cádmio de maneira a elucidar como cada tratamento termoquímico pode influenciar nas propriedades físico-químicas e adsorptivas dos carvões ativados produzidos.

1.2 Objetivo geral

O objetivo do trabalho é avaliar a implicação do uso do método convencional e não convencional de aquecimento para produção de carvões ativados visando remoção de cádmio em meio aquoso.

1.3 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, cita-se:

- Produzir carvões ativados otimizados por meio de um método robusto, utilizando como precursor cascas de café;
- Avaliar parâmetros de produção por meio de carbonização em forno mufla, forno micro-ondas e de forma combinada mufla-micro-ondas;
- Avaliar parâmetros de influência na adsorção de cádmio de modo a compreender o processo adsorptivo;
- Caracterizar os materiais produzidos por meio de técnicas instrumentais e via úmida.

1.4 Organização do Trabalho

Este trabalho está organizado em quatro capítulos, a saber:

- Capítulo I: Revisão de literatura
São apresentados os fundamentos teóricos necessários para a compreensão dos tópicos e discussões seguintes;
- Capítulo II: Produção otimizada de carvões ativados
São avaliados diversos parâmetros na produção de carvões ativados com intuito de produzir três carvões ativados otimizados: um em forno mufla, um em forno micro-ondas e um em método combinado mufla-micro-ondas;
- Capítulo III: Caracterização dos adsorventes
São apresentadas análises instrumentais e não-instrumentais visando compreender as diferenças físico-químicas dos carvões produzidos pelos tratamentos térmicos diferentes;
- Capítulo IV: Estudos de Adsorção.

São apresentados diversos estudos realizados com os carvões otimizados, como influência do pH na adsorção de cádmio, dosagem de adsorvente, capacidade de adsorção, cinética de adsorção e termodinâmica de adsorção.

Após estes capítulos, constam outras seções complementares, sendo elas:

- **Conclusões integradas**
Visa unir as conclusões apresentadas nos capítulos e apresentar de forma resumida os resultados obtidos nos estudos;

- **Sugestões para trabalhos futuros**
Apresenta sugestões para outros estudos relacionados a este trabalho, de modo a ampliar o conhecimento relacionado ao assunto;

- **Referências bibliográficas;**

- **Anexos.**

CAPÍTULO I

REVISÃO DE LITERATURA

1 Introdução

Neste capítulo é apresentada uma revisão de literatura contendo os diversos temas abordados ao longo do trabalho, o que inclui contaminação por metais, adsorção, produção de carvão ativado, técnicas de caracterização, dentre outras.

2 Fundamentação teórica

2.1 Contaminação por metais tóxicos

A contaminação de efluentes e corpos d'água por metais como cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni), cobre (Cu) e zinco (Zn) é um problema ambiental grave, uma vez que estes contaminantes não se degradam no ambiente, são bioacumulativos, altamente solúveis em meio aquoso e tóxicos(Barakat, 2011).

Os metais existem no ambiente naturalmente, em concentrações baixas. Entretanto, em função de atividades humanas diversas, tem ocorrido um aumento da concentração de metais principalmente em solos e água. Em humanos, a contaminação por metais ocorre principalmente por águas e alimentos. A curto prazo, os efeitos deste tipo de contaminação são a ocorrência de problemas em diversos órgãos, como pulmões, rins, fígado, cérebro e outros. A longo prazo, pode levar a problemas degenerativos semelhantes a Alzheimer e Parkinson, além de câncer (Jarup, 2003).

Especificamente para o cádmio, metal o qual é dado maior ênfase neste trabalho, são muitos os problemas associados a contaminação. Por inalação de vapores ou partículas, pode ocorrer a morte ou problemas agudos pulmonares graves (Seidal *et al.*, 1993). Por ingestão, em altas doses pode ocorrer morte ou em

baixas doses, problemas de insuficiência renal crônica (Hellstrom *et al.*, 2001). Um longo período de exposição, mesmo em concentração baixa, pode causar danos esqueléticos semelhantes à osteoporose (Staessen *et al.*, 1999). Ainda, segundo a *International Agency for Research on Cancer*, o cádmio é classificado como carcinogênico humano, com base em diversas evidências tanto em humanos quanto em animais (IARC, 1993).

As fontes de geração do cádmio são variadas, já que está presente em baterias, estabilizantes de PVC, pigmentos, fertilizantes, cigarros, e agentes anticorrosivos. A exposição a esse metal ocorre por contaminação de efluentes oriundos de atividades industriais que são lançados em corpos d'água, contaminando solo e reservatórios de água, ou mesmo por inalação de vapores e partículas contendo o material que podem ser lançados no ar em função de atividades industriais como incineração (Jarup, 2003).

Sendo assim, se faz necessário o uso de técnicas eficazes para remoção deste poluente em meio aquoso. Dentre estas técnicas, pode-se citar a precipitação, troca iônica, osmose reversa, filtração e adsorção (Lee *et al.*, 2017). Uma das vantagens da adsorção frente às demais técnicas é o fator econômico, uma vez que pode-se utilizar adsorventes de baixo custo com o uso de resíduos como biosorvente ou como precursor para produção de carvões ativados. Além disso, processos de adsorção são de fácil operação e são capazes de remover poluentes mesmo em baixas concentrações. (Uddin, 2017).

2.2 Fenômeno de adsorção

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa no qual ocorre a acumulação ou concentração de determinada substância – adsorvato – em uma superfície – adsorvente. O adsorvato pode se apresentar em fase líquida ou em fase gasosa. Já o adsorvente encontra-se em fase sólida na forma de um sólido poroso. (Thomas e Crittenden, 1998).

O fenômeno de adsorção está ligado a diversas aplicações, como controle de poluição, purificação de líquidos, separação de gases, proteção respiratória, disseccantes e catálise, mostrando a grande importância tecnológica desta técnica (Rouquerol *et al.*, 1999a).

O processo de adsorção é variável em intensidade e natureza, sendo classificado como adsorção física (ou fisissorção) e adsorção química (ou quimissorção). Na fisissorção, a interação adsorvato-adsorvente é considerada fraca em relação à quimissorção, uma vez que na fisissorção esta interação ocorre devido às forças de Van der Waals. Já na quimissorção, ocorre uma reação química com compartilhamento de elétrons, na qual é criada uma ligação química adsorvato-adsorvente e, portanto, uma interação bem mais forte. Assim, dependendo do tipo de molécula a ser adsorvida, pode ocorrer a perda de identidade desta molécula, o que não ocorre na fisissorção (Nascimento *et al.*, 2014).

Outra característica da fisissorção é o baixo grau de especificidade frente à quimissorção, uma vez que a última é dependente da reatividade entre adsorvente e adsorvato, tornando o processo seletivo. Além disso, na quimissorção as moléculas estão necessariamente adsorvidas em monocamada em sítios ativos específicos, enquanto na fisissorção pode ocorrer a formação de multicamadas, dependendo da natureza do adsorvato, e o adsorvente fica distribuído na superfície (Rouquerol *et al.*, 1999a), conforme ilustrado na Figura I-1.

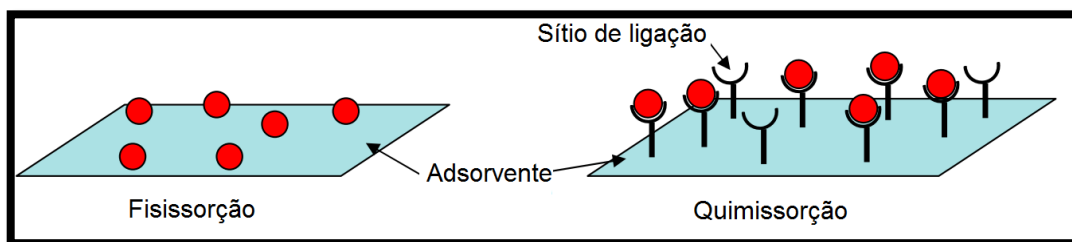


Figura I-1: Ilustração da fisissorção e quimissorção (Berger e Bhowan, 2011).

É difícil inferir se determinado processo é somente quimissorção ou fisissorção, uma vez que os fenômenos podem ser interligados. Entretanto, pode-se sugerir a presença ou predominância de determinado fenômeno por meio de estudos termodinâmicos, cinéticos e de equilíbrio, onde é possível observar diferenças nos calores de adsorção, velocidades de adsorção e no formato das isotermas, respectivamente (Adamson e Gast, 1997).

Na Tabela I-1 estão resumidas as principais diferenças entre os fenômenos de fisissorção e quimissorção, citadas anteriormente.

Tabela I-1: Diferenças principais entre Fisissorção e Quimissorção*

Fisissorção	Quimissorção
Presença de interação de Van der Waals entre adsorvente-adsorvato.	Presença de ligação química adsorvato-adsorvente.
Baixa seletividade.	Alta seletividade.
Mantém identidade do adsorvato.	Possibilidade de ocorrência de mudança na identidade do adsorvato.
Possibilidade de adsorção em multicamadas.	Adsorção em monocamadas.
Adsorvato fica distribuído na superfície do adsorvente.	Distribuição do adsorvato depende da distribuição de sítios na superfície do adsorvente.

*Rouquerol *et al.*, (1999), Nascimento *et al.*, (2014).

2.3 Cinética de adsorção

Quando se fala em cinética em adsorção, remete-se a um estudo de taxa de remoção de determinado adsorvato. Este tipo de estudo é realizado a fim de auxiliar o entendimento do mecanismo de adsorção envolvido, possibilitando avaliar o efeito do tempo de contato, modelar e projetar um sistema (batelada ou leito fixo) em maior escala (Faust e Aly, 1987).

De forma simplificada, a cinética de adsorção em fase líquida pode ser entendida como etapas diferentes, sendo elas (Nascimento *et al.*, 2014):

- a) Difusão por meio do filme líquido – onde ocorre a transferência de moléculas do seio da solução para o filme que envolve a partícula adsorvente;
- b) Difusão intra-partícula – onde ocorre a transferência de moléculas do filme para o interior dos poros;
- c) Adsorção dentro do poro – onde ocorre a difusão e adsorção propriamente dita, já dentro do poro.

Estas etapas estão ilustradas na Figura I-2.

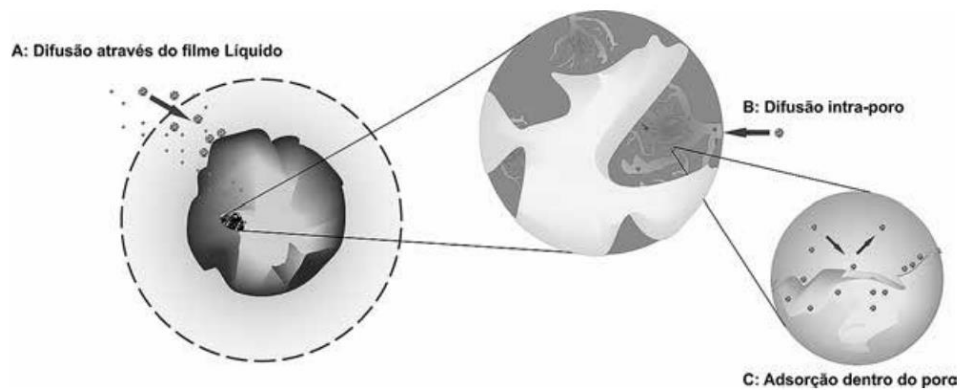


Figura I-2: Ilustração da cinética de adsorção (Nascimento *et al.*, 2014).

Os modelos cinéticos possuem formas diferentes dependendo da natureza do processo de adsorção e também do processo (como batelada ou contínuo). A seguir, são apresentados alguns dos modelos cinéticos mais utilizados em estudos de adsorção em batelada, que foi o processo de adsorção empregado nos estudos realizados neste trabalho.

Modelo de Pseudo-primeira ordem

Em 1989, Lagergren foi um dos pioneiros a utilizar equações de cinética de primeira ordem para modelar dados de adsorção de fase líquida em sólidos, mais especificamente a adsorção de ácido oxálico e ácido malônico em carvão (Lagergren, 1898). A relação de primeira ordem utilizada foi:

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

Onde:

- k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1});
- q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg adsorvato por g de adsorvente);
- q_t a capacidade de adsorção no tempo t (mg adsorvato por g de adsorvente).

Integrando-se a equação I.1 e aplicando como condições de contorno $q_t = 0$ para $t=0$ e $q_t = q_t$ no tempo t , temos a forma não-linear da equação:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}), \quad \text{Eq. I.2}$$

a qual é utilizada para ajuste não linear, e a forma linearizada:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad \text{Eq. I.3}$$

para a qual plota-se $\ln(q_e - q_t)$ versus t para encontrar o valor da inclinação da reta k_1 .

Posteriormente (Ho e Mckay, 1998), a equação I.2 passou a ser chamada de “pseudo-primeira ordem” para diferenciar o uso de capacidades de adsorção de sólidos no lugar de concentrações de soluções, como é usual.

O modelo de pseudo-primeira ordem costuma se ajustar bem aos dados até 20-30 minutos, não prevendo toda a faixa de dados (Mckay *et al.*, 1999).

Modelo de Pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de segunda ordem pode ser aplicado para adsorção por meio da seguinte equação (Ho e Mckay, 1995):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. I.4}$$

Onde:

- k_2 é a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$);
- q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mg adsorvato por g de adsorvente}$);
- q_t a capacidade de adsorção no tempo t ($\text{mg adsorvato por g de adsorvente}$).

Assim como o modelo anterior, este passou a ser chamado de “pseudo-segunda ordem” de modo a diferenciar o fato de se utilizar unidades de capacidade de adsorção de sólidos. Integrando a equação I.4, aplicando as condições de contorno apropriadas ($q_t = 0$ para $t=0$ e $q_t = q_t$ no tempo t), obtém-se uma equação na forma não-linear:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Eq. I.5}$$

Plotando-se um gráfico t/q_t versus t , é possível obter tanto o parâmetro q_e quanto a constante de pseudo-segunda ordem k_2 por meio da equação em sua forma linearizada:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq. I.6}$$

Este modelo geralmente se ajusta bem a uma maior faixa dos dados experimentais, descrevendo de forma satisfatória a cinética de adsorção de metais divalentes em sólidos (Ho, 2006).

Modelo de difusão intra-partícula

Diferentemente dos modelos apresentados anteriormente, onde a etapa que controla o processo cinético é a etapa de adsorção química propriamente dita, no modelo de Morris e Weber (Morris e Weber Jr, 1964), conhecido por modelo de “difusão intrapartícula”, a etapa que determina a velocidade da adsorção é a difusão intrapartícula. O modelo é representado pela seguinte equação:

$$q_t = k_d t^{0,5} + C \quad \text{Eq. I.7}$$

Onde:

- k_d é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$);
- C , uma constante que representa a difusão intrafilme (mg g^{-1});
- q_t a capacidade de adsorção no tempo t ($\text{mg adsorvato por g de adsorvente}$);
- t o tempo (min).

Este modelo é aplicado plotando-se q_t versus $t^{0,5}$ em seguimentos de reta, onde cada seguimento remete a uma das etapas de adsorção (Nascimento *et al.*, 2014). Assim, o modelo prevê que o primeiro seguimento de reta passe pela origem, ou seja, C é nulo. Caso este primeiro seguimento de reta não passe pela origem, significa que a etapa de adsorção que limita a cinética de adsorção não é somente a difusão intrapartícula, mas também a difusão pelo filme (Qiu *et al.*, 2009).

Modelo de cinético de Boyd

Assim como o modelo de Morris e Weber apresentado anteriormente, o modelo de Boyd (Boyd *et al.*, 1947) é utilizado para investigar qual mecanismo limitante do processo de adsorção. Entretanto, o modelo de Morris e Weber fornece apenas uma visão inicial a cerca do processo difusivo. Já o modelo de Boyd fornece dados mais precisos, fazendo distinção entre difusão no filme e difusão intrapartícula como etapa limitante do processo de difusivo (Saman *et al.*, 2017). Inicialmente utilizado para descrever processos de troca iônica, este modelo cinético

tem se mostrado aplicável também a processos de adsorção (Nascimento *et al.*, 2014). O modelo é representado pela seguinte equação:

$$F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 Bt} \quad \text{Eq. I.8}$$

Onde:

- q_t é a capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1});
- q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio ou em um tempo infinito (mg g^{-1});
- F é a fração adsorvida em diferentes tempos t ;
- Bt é uma função matemática;
- t o tempo (min);

O parâmetro B , conhecido como “constante de Boyd”, pode ser definido pela seguinte relação:

$$B = \frac{\pi^2 D}{r^2} \quad \text{Eq. I.9}$$

Onde D é o coeficiente efetivo de difusão intrapartícula ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) e r o diâmetro médio das partículas do adsorvente (Boyd *et al.*, 1947; Tavlieva *et al.*, 2013; Kiruba *et al.*, 2014). O valor da função Bt varia conforme a razão F (Reichenberg, 1953), de modo que:

$$Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 q_t}{3 q_e}} \right)^2 \quad \text{Eq. I.10}$$

Se $F \leq 0.85$, e

$$Bt = -\ln \frac{\pi^2}{6} - \ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) \quad \text{Eq. I.11}$$

Se $F > 0.85$. Na prática, plota-se t versus Bt e ajusta-se uma reta. Se esta passar pela origem, o mecanismo de difusão intrapartícula é o limitante do processo de adsorção. Além disso, a inclinação da reta é a constante de Boyd B e, por consequência, obtém-se o coeficiente efetivo de difusão intrapartícula D pela Eq. I.9.

2.4 Equilíbrio de adsorção

O estado de equilíbrio em adsorção líquido-sólido é definido por três variáveis, sendo elas concentração de adsorvato (C_{eq}), quantidade adsorvida (q_{eq}) e temperatura (T) (Worch, 2012). Considerando uma solução monoelementar (por exemplo, apenas um tipo de metal), a relação entre estas variáveis é dada por:

$$q_{eq} = f(C_{eq}, T) \quad \text{Eq. I.12}$$

Por uma questão de praticidade, é comum realizar experimentos variando a concentração inicial do adsorvato, mantendo a temperatura constante e uma mesma massa ou dose de adsorvente. Após o tempo de equilíbrio, tem-se a concentração residual ou do equilíbrio C_{eq} (normalmente em mg/L ou mmol/L) e quantidade adsorvida ou capacidade adsorvida q_{eq} (normalmente em mg/g ou mmol/g) formando uma curva q_{eq} *versus* C_{eq} chamada “Isoterma de adsorção” (Worch, 2012).

A partir do formato da isoterma e de modelos matemáticos, é possível obter diversas informações sobre o mecanismo de adsorção envolvido. Devido a diversidade do formato de isotermas, ao longo do tempo foram surgindo classificações para estas isotermas, sendo as mais famosas as propostas inicialmente por Brunauer, Emmett e Teller (Gregg e Sing, 1982) para adsorção de gases, e a proposta por (Giles *et al.*, 1974) para adsorção em meio aquoso. Como este estudo está relacionado a adsorção de metais em meio aquoso, é prudente dar ênfase à proposta de classificação de Giles *et al.*, 1974.

Na Figura I-3 estão os formatos de isotermas conforme classificação sugerida por Giles *et al.* (1974), dividida em quatro grupos (S, L, H e C) relacionados à inclinação inicial, e subgrupos (1,2,3..max) relacionados ao formato completo da curva devido à formação e saturação de sítios, formação de camadas e interação adsorvato-adsorvato (Giles *et al.*, 1974).

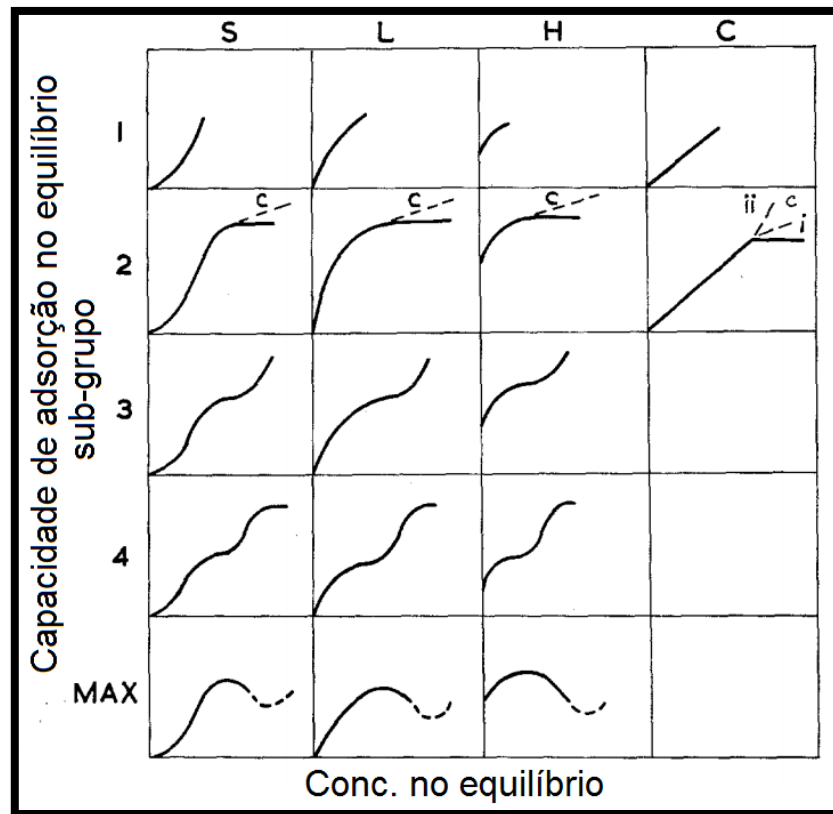


Figura I-3: Classificação de isotermas segundo Giles. As linhas pontilhadas “c” do subgrupo 2 são referentes a não formação de um platô, indicando que não é clara a capacidade de adsorção do sistema (Giles *et al.*, 1974).

As isotermas tipo S (*sigmoidal*) são caracterizadas pela presença de ponto de inflexão e remetem ao fenômeno chamado “adsorção cooperativa”(Giles *et al.*, 1974). Um caso típico deste fenômeno é a adsorção de compostos orgânicos apolares em argila. Embora haja pouca afinidade entre estes compostos e a argila, quando a superfície da argila é coberta por eles, outras moléculas orgânicas são adsorvidas mais facilmente. É também observado em surfactantes, sendo possível observar em alguns casos na adsorção de espécies metálicas em baixas concentrações na presença de um ligante solúvel, onde a adsorção é limitada pela presença deste ligante. Neste caso, o ligante deve ser saturado para que a adsorção ocorra. O ponto de inflexão representa a concentração na qual a adsorção supera a complexação (Limousin *et al.*, 2007).

A isoterma tipo L (*Langmuir*) é caracterizada pela formação de uma curva côncava. Esta curva é devido à progressiva saturação de sítios no sólido, sendo possível em alguns casos observar-se um platô que caracteriza a capacidade máxima de adsorção do sólido em monocamada. Neste caso, é difícil ou não ocorre

a formação de uma outra camada de adsorção devido à repulsão entre as moléculas adsorvidas e as demais (Giles *et al.*, 1974; Limousin *et al.*, 2007).

A isoterma tipo H (*High affinity*) é um caso particular da isoterma tipo L, mudando apenas a alta inclinação no início da curva devido à grande afinidade do adsorvato pelo sólido adsorvente (Giles *et al.*, 1974; Limousin *et al.*, 2007).

Por fim, a isoterma tipo C (*Constant partition*) possui uma relação linear entre a concentração no equilíbrio e a capacidade de adsorção, passando pela origem. A razão entre estes parâmetros (q_e/C_e) nestas condições é conhecida como “coeficiente de distribuição ou de partição”, e esta isoterma é geralmente utilizada em aproximações para descrever a adsorção de poluentes em baixa concentração (Limousin *et al.*, 2007).

Para saber o formato das curvas, deve-se utilizar modelos de adsorção para ajuste aos pontos experimentais. Os modelos utilizados neste trabalho serão detalhados a seguir.

Modelo de Langmuir

Langmuir (1918) propôs diversos mecanismos de adsorção, todos baseados na ideia de um número limitado de sítios, como (i) existência de somente um tipo de sítio de adsorção, (ii) sítios de adsorção homogêneos e energia de adsorção constante ao longo da saturação da superfície, (iii) a superfície de adsorção é amorfa e apresenta um contínuo de sítios de adsorção, (iv) um sítio de adsorção pode abrigar apenas uma molécula, dentre outros (Langmuir, 1918; Rouquerol *et al.*, 1999b). No entanto, geralmente quando se refere em “isoterma de Langmuir” trata-se do uso do modelo mais simples, que apresenta como premissas:

- Número limitado de sítios de adsorção;
- Sítios de adsorção possuem energia equivalente;
- As moléculas não interagem entre si;
- Um sítio de adsorção só pode abrigar uma molécula;
- Adsorção em monocamada.

A equação que representa este modelo é:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. I.13}$$

Onde:

- q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mgg^{-1});

- C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mgL^{-1});
- K_L a constante relacionada à afinidade entre adsorvente e adsorvato (L mg^{-1});
- q_{\max} a capacidade máxima de adsorção em monocamada (mg g^{-1}).

A equação I.9 pode ser linearizada de diversas formas, uma delas:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad \text{Eq. I.14}$$

Plotando-se C_e/q_e versus C_e , obtém-se os parâmetros desejados q_{\max} e K_L .

Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich (Van Bemmelen, 1888; Freundlich, 1909) é o mais conhecido e um dos primeiros modelos empíricos utilizados para descrever processos de adsorção. Este modelo considera a existência de uma superfície heterogênea com sítios que possuem diferentes energias de adsorção, podendo ocorrer adsorção em multicamadas (Nascimento *et al.*, 2014). A equação que representa o modelo é:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. I.15}$$

Onde:

- q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});
- C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});
- K_F a constante relacionada à força da adsorção ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$);
- $1/n$ uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

A equação pode ser linearizada, ficando na forma:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq. I.16}$$

Plotando-se $\log(q_e)$ versus $\log(C_e)$, obtém-se os parâmetros K_F e n . Quanto maior o valor da constante K_F , maior a quantidade possível de adsorção sobre o sólido. Já a constante $1/n$ determina a curvatura da isoterma, caracterizando a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Se $1/n < 1$, tem-se a isoterma considerada favorável à adsorção. Se $1/n = 1$, tem-se uma isoterma linear como as do tipo "C" de Giles (1984). Porém, se $1/n > 1$, a isoterma é considerada desfavorável,

ou seja, o adsorvato tem maior afinidade pela solução em relação ao adsorvente (Worch, 2012). Na Figura I-4 é ilustrado o efeito do parâmetro $1/n$ descrito anteriormente.

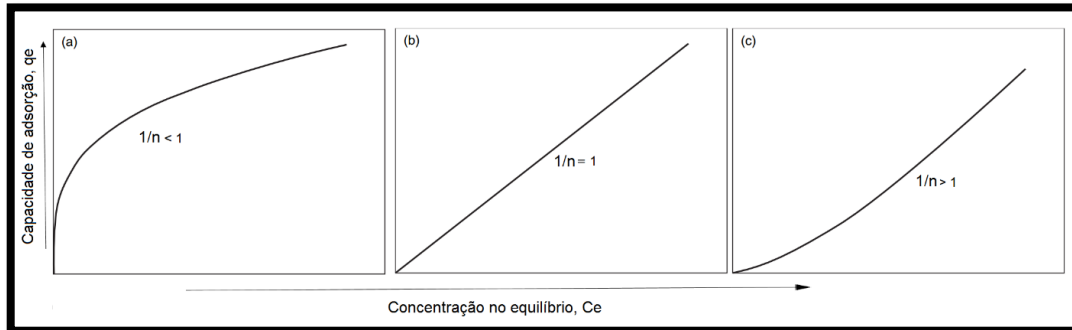


Figura I-4: Efeito do parâmetro “ $1/n$ ” na isoterma de Freundlich (Worch, 2012).

O modelo de Freundlich não descreve bem o processo de adsorção em baixas concentrações ou na saturação (altas concentrações), porém, se ajusta muito bem nas faixas de concentração medianas, sendo muito utilizado na descrição de processos de adsorção em carvões ativados quando não se atinge a saturação (Cooney, 1999).

Modelo Langmuir-Freundlich

Este modelo, também chamado de “*Modelo de Sips*” (Sips, 1948), é uma espécie de “junção” entre a equação de Langmuir e Freundlich, descrevendo bem tanto o comportamento de processos com superfície heterogênea, como prevê o modelo de Freundlich, quanto a saturação de sítios e capacidade máxima de adsorção em altas concentrações, como prevê o modelo de Langmuir (Rouquerol *et al.*, 1999b; Limousin *et al.*, 2007; Worch, 2012; Rosales *et al.*, 2016). A relação matemática que descreve o modelo é dada por:

$$q_e = \frac{q_{max}(K_{LF}C_e)^{\frac{1}{n_{FL}}}}{1 + (K_{LF}C_e)^{\frac{1}{n_{FL}}}} \quad \text{Eq. I.17}$$

Onde:

- q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});
- C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});
- q_{max} a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});
- $1/n_{FL}$ uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

- K_{FL} uma constante relacionada à afinidade na adsorção ($L\ mg^{-1}$).

Em altas concentrações, o modelo descreve o fenômeno de saturação ($q_e = q_{max}$) e em baixas concentrações, o modelo se reduz à isoterma de Freundlich (Worch, 2012).

Modelo de Dubinin-Radushkevich (DR)

Embora o modelo de DR tenha sido originalmente desenvolvido para descrever a adsorção de vapores orgânicos em adsorventes microporosos (Dubinin, 1960), este modelo é utilizado também para descrever processos de adsorção em meio aquoso (Ho *et al.*, 2002). Um dos motivos disto é que a equação de DR fornece informações a respeito da natureza da adsorção (fisissorção ou quimissorção), sendo utilizado no estudo de mecanismo de metais (Abdelnaeim *et al.*, 2016; Can *et al.*, 2016; Chaudhry *et al.*, 2016). A equação é dada por (Radushkevich, 1949; Dubinin, 1965):

$$q_e = q_d e^{\left(-B_D \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right)} \quad \text{Eq. I.18}$$

Onde:

- q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mol g^{-1});
- C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mol L^{-1});
- q_d a capacidade máxima de adsorção (mol g^{-1});
- R a constante dos gases ($8,314\ \text{J mol}^{-1}$);
- T a temperatura (K);
- B_d uma constante associada à energia de adsorção ($\text{mol}^2\ \text{kJ}^{-2}$)

Ou, de forma simplificada:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad \text{Eq. I.19}$$

$$q_e = q_d e^{(-B_D \varepsilon^2)} \quad \text{Eq. I.20}$$

Onde ε é o “Potencial de Polany”. Na forma linearizada, fica:

$$\ln q_e = \ln q_d - B_D \varepsilon^2 \quad \text{Eq. I.21}$$

Com o valor de B_D , é possível estimar a energia média E de adsorção por mol de adsorvato quando este é transferido da solução para a superfície do sólido por meio da seguinte relação (Hasany e Chaudhary, 1996):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \quad \text{Eq. I.22}$$

2.4.1 Termodinâmica de adsorção

O estudo termodinâmico de um processo de adsorção fornece informações valiosas a respeito do processo, como a espontaneidade do processo, a contribuição entrópica e entálpica para o processo, dentre outras (Nascimento *et al.*, 2014; Tran *et al.*, 2016).

Na prática, o estudo termodinâmico de um processo de adsorção envolve a determinação e cálculo dos parâmetros termodinâmicos energia livre de Gibbs (ΔG^0), variação de entalpia (ΔH^0) e variação de entropia (ΔS^0). Estes parâmetros estão relacionados segundo as equações:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad \text{Eq. I.23}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Eq. I.24}$$

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{Eq. I.25}$$

Onde R é a constante universal dos gases ($8,3145 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T a temperatura (K) e K_{eq} a constante de equilíbrio. A equação I.25 é conhecida como “Equação de van’t Hoff” e é obtida substituindo a equação I.23 na equação termodinâmica I.24. Plotando-se $\ln K_{eq}$ versus $1/T$ obtém-se uma reta (se o comportamento for linear) onde é possível obter os parâmetros termodinâmicos do processo (Ahmad e Rahman, 2011; Nascimento *et al.*, 2014; Anastopoulos e Kyzas, 2016; Tran *et al.*, 2016).

A variação na energia de Gibbs fornece informações a respeito da espontaneidade do processo. Quanto mais negativo o valor de ΔG^0 , mais espontâneo e favorável é o processo. Se ΔG^0 for positivo, o processo é considerado não espontâneo. Por sua vez, a variação de entalpia (ΔH^0) indica se o processo como um todo é exotérmico (valor negativo) ou endotérmico (valor positivo). (Tran *et al.*, 2016).

A magnitude dos valores de variação da entropia (ΔS^0) estão relacionados à entalpia de hidratação do adsorvato na interface líquido/sólido, ou seja, aos graus de liberdade do sistema. Se $\Delta S^0 < 0$, o processo envolve um mecanismo associativo,

enquanto valores de $\Delta S^0 > 0$ sugerem aumento da entropia na superfície sólido/líquido e um mecanismo dissociativo, podendo ocorrer devido à mudanças estruturais no adsorvato e/ou adsorvente (Nascimento *et al.*, 2014; Tran *et al.*, 2016).

Um dos principais problemas do uso da equação 1.25 é a escolha da constante de equilíbrio. Diversos autores utilizam o valor da constante de Langmuir diretamente ou com correção de unidades, conforme descrito por Anaspoulos e Kyzas (2016). Tran e colaboradores (2016) avaliaram a estimativa de parâmetros termodinâmicos na adsorção de cádmio por meio do uso de diversas constantes de equilíbrio: baseada na constante de Langmuir, Freundlich, coeficiente de partição e coeficiente de distribuição (Tran *et al.*, 2016). Os autores mostraram que o uso de constantes de equilíbrio com base nos modelos citados influenciam fortemente nos valores dos parâmetros de adsorção, podendo levar a conclusões errôneas.

Neste trabalho, a estimativa dos parâmetros termodinâmicos foi realizada por meio do uso da constante de equilíbrio baseada no coeficiente de partição, constante de Langmuir, Freundlich e de Langmuir-Freundlich.

2.4.2 Fatores que afetam a adsorção de metais

O processo de adsorção envolve um conjunto de fenômenos físico-químicos interligados. Desta forma, diversos fatores afetam o processo de adsorção, como os fatores ligados à natureza do adsorvente (área superficial, grupos funcionais, área superficial), natureza do adsorvato (carga, tamanho de molécula, acidez, basicidade, solubilidade) e condições operacionais (pH, temperatura, concentração de adsorvato e adsorvente, solvente, tempo de contato, etc) (Nascimento *et al.*, 2014).

No caso de metais, existe uma forte influência de alguns fatores específicos, como o pH, uma vez que em determinado pH pode ocorrer competição entre íons na superfície do adsorvente, atração, repulsão ou mesmo precipitação do metal no meio. Desta forma, foram estudados os efeitos de alguns parâmetros operacionais, como pH, tempo, temperatura, dentre outros. Para avaliar os efeitos dos fatores ligados à natureza do adsorvente, foram utilizadas diversas técnicas analíticas, como espectroscopia na região do infravermelho, determinação do pH de ponto de carga zero, adsorção de iodo e azul de metileno, dentre outras.

2.5 Café: Produção, beneficiamento e resíduos

O café é pertencente à família *Rubiaceae* e gênero *Coffea*, que compreende mais de 90 espécies diferentes (Davis, 2001). Destas, apenas duas espécies são comercialmente exploradas: a *Coffea Arábica*, conhecida como Arábica, e a *Coffea Conephora*, conhecida como Robusta ou Conilon. A primeira apresenta melhores características sensoriais e é responsável por cerca de 75% da produção mundial. Já o café Robusta é mais resistente a pragas e responsável por cerca de 25% da produção mundial (Mussatto *et al.*, 2011).

O Brasil é o maior produtor mundial de café, sendo responsável por cerca de 30% da produção do café em todo o mundo em 2015, conforme Figura I-5.

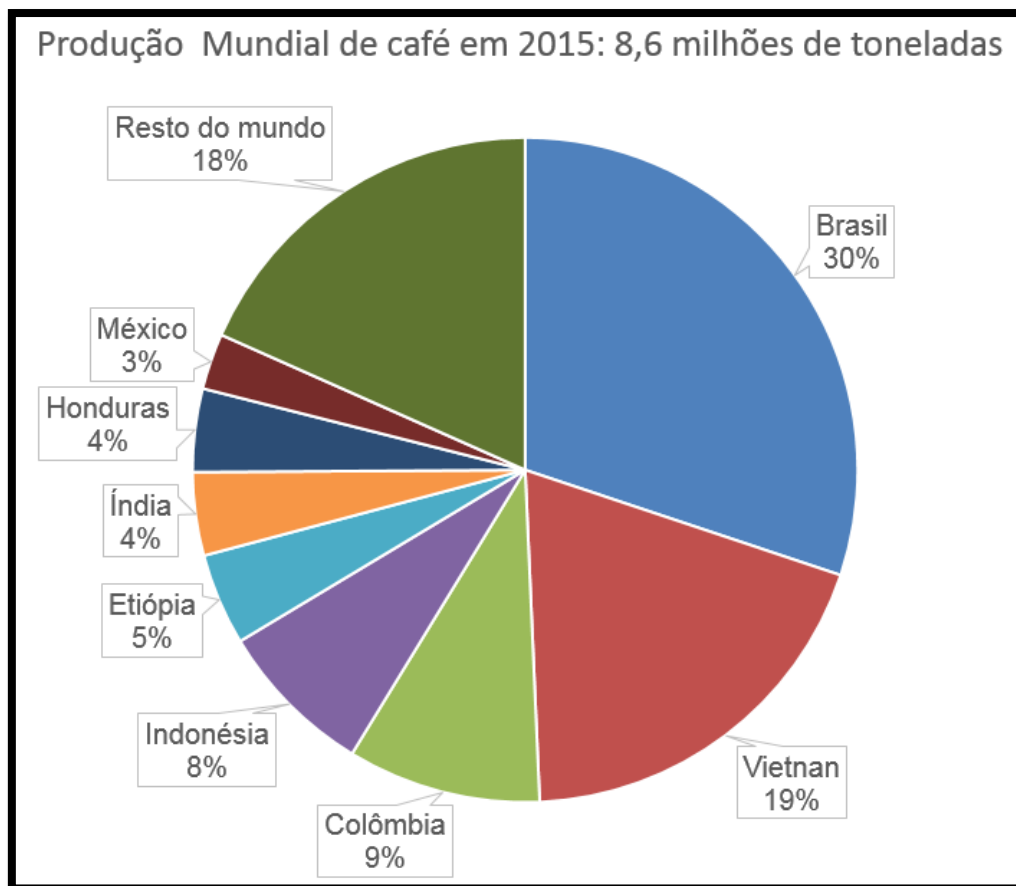


Figura I-5: Produção Mundial de café em 2015 (Consórcio Pesquisa Café 2016).

Com uma produção tão expressiva, a cadeia produtiva de café gera uma grande quantidade de resíduos agrícolas, o que pode chegar a 50% em massa dependendo do tipo de café (Oliveira e Franca, 2015).

Para chegar aos resíduos utilizados neste trabalho, se faz necessário entender um pouco a respeito da estrutura do fruto do café, chamado de café cereja e ilustrado em cortes transversal e longitudinal pela Figura I-6.

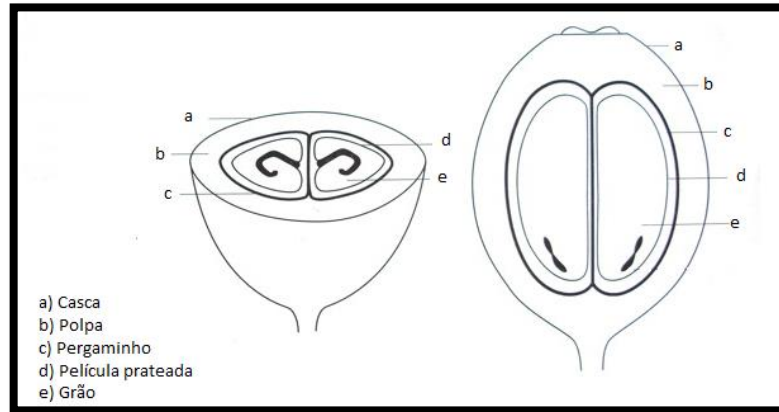


Figura I-6: Desenho esquemático do fruto do café (Wintgens, 2012).

O fruto cereja em geral possui dois grãos de café envolvidos por uma película firme, chamada de película prateada, que por sua vez é envolvida por outra camada denominada pergaminho. Acima do pergaminho, tem-se uma parte mais espessa e succulenta, denominada polpa, que é envolvida ainda por uma camada fina externa, a casca. O resíduo gerado no beneficiamento depende do tipo de processamento utilizado (Oliveira e Franca, 2015).

No beneficiamento do café, são utilizados basicamente dois tipos de processamento: o seco e úmido. No primeiro, após o processo de lavagem para retirada de sujidades, o café é colocado para secagem natural ou artificial até que a umidade seja menor que 12%. Então, os frutos são descascados em descascador próprio, gerando o que se chama de “casca de café”, composto por casca, polpa e certa quantidade de pergaminho. Este tipo de processamento é muito utilizado em países como Brasil e países africanos, e apresenta um custo menor em relação ao processamento úmido, com a desvantagem de serem necessárias grandes áreas de secagem (Ghosh e Venkatachalapathy, 2014).

Por sua vez, no processamento úmido tem-se primeiramente a retirada da casca e polpa, resíduo que é conhecido como “polpa de café”. Dependendo do processo, pode ocorrer a fermentação e lavagem antes da secagem, procedimento que visa retirar a polpa não retirada no processo anterior. Por fim, após atingir cerca

de 12% de umidade, os grãos são submetidos a descascamento para retirada do pergaminho (Oliveira e Franca, 2015).

Na Figura I-7 é apresentado um fluxograma do processo de beneficiamento do café citado anteriormente. Ao final do processo, tem-se o chamado “grão de café verde”, pronto para armazenamento e futura comercialização.

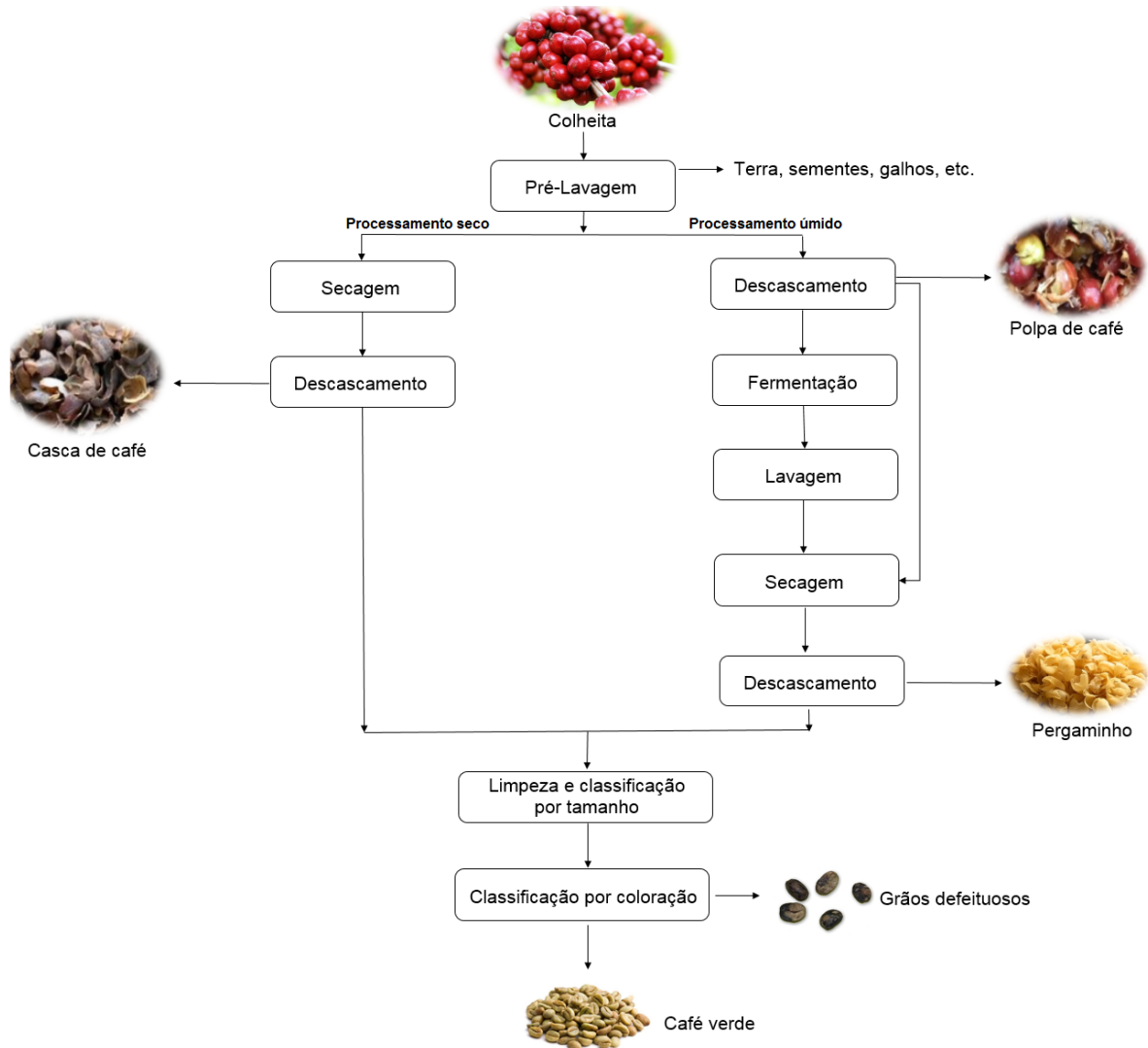


Figura I-7: Fluxograma do processo de beneficiamento do café (Adaptado de Oliveira e Franca, 2015).

Em relação ao processamento seco, o processamento úmido demanda maior investimento em maquinário e leva à grande geração de resíduos líquidos. Entretanto, o café beneficiado por via úmida apresenta melhores características, como homogeneidade e sabor, o que faz com que este tipo de café obtenha melhores cotações no mercado internacional (Santos *et al.*, 2009).

Neste trabalho foram utilizados os resíduos provenientes do processamento seco, denominado “cascas de café”.

2.6 Carvão ativado: Características e aplicações

Os carvões ativados são um dos principais materiais utilizados para fins de adsorção, tanto em fase gasosa (uso de máscaras de gás, por exemplo) quanto em fase líquida (uso no tratamento de água, por exemplo)(Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio, 1998).

Os principais fatores que caracterizam o carvão ativado são a área superficial, que pode variar entre 200 e 2000 m²g⁻¹, as características químicas da superfície e o tamanho de poro. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica em três os tipos de poros, conforme seu tamanho: microporos, com poros menores que 2 nm; mesoporos, com poros entre 2 e 50 nm; e macroporos, com poros maiores que 50 nm (Rouquerol *et al.*, 1994). Estas características físico-químicas dependem da técnica de ativação e das propriedades físico-químicas do material de origem (Ahmed, 2016). N Figura I-8 estão ilustradas as formas tri e bidimensional de materiais porosos.

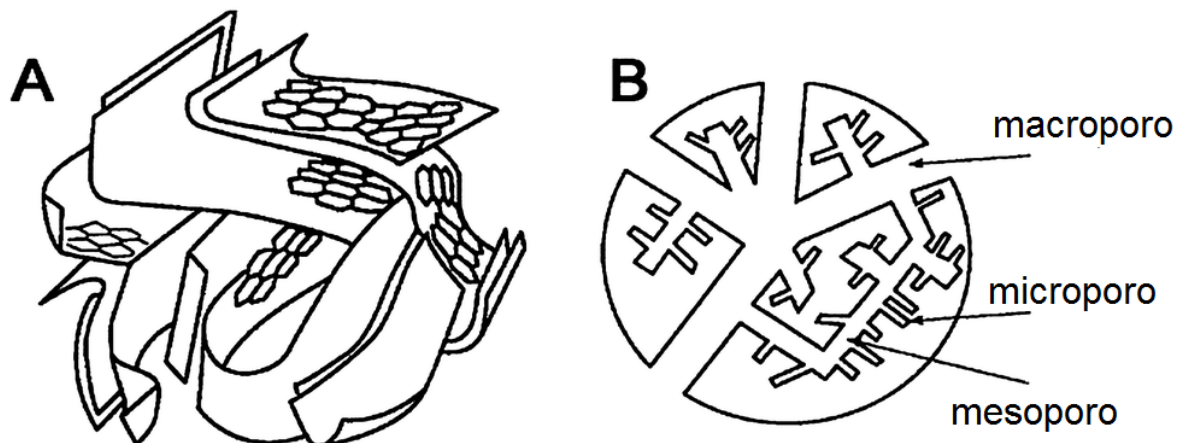


Figura I-8: Representação tridimensional (A) e bidimensional (B) da estrutura de materiais porosos (Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio, 1998).

Já na Figura I-9 é mostrado um modelo de estrutura de carvão ativado, mostrando os poros e funções orgânicas presentes. O tipo de porosidade e função orgânica influenciará o processo de adsorção devido à melhor difusão do adsorvato

no adsorvente (no caso da porosidade) e devido à interação dos sítios tanto com o adsorvente quanto com o meio em que se encontra.

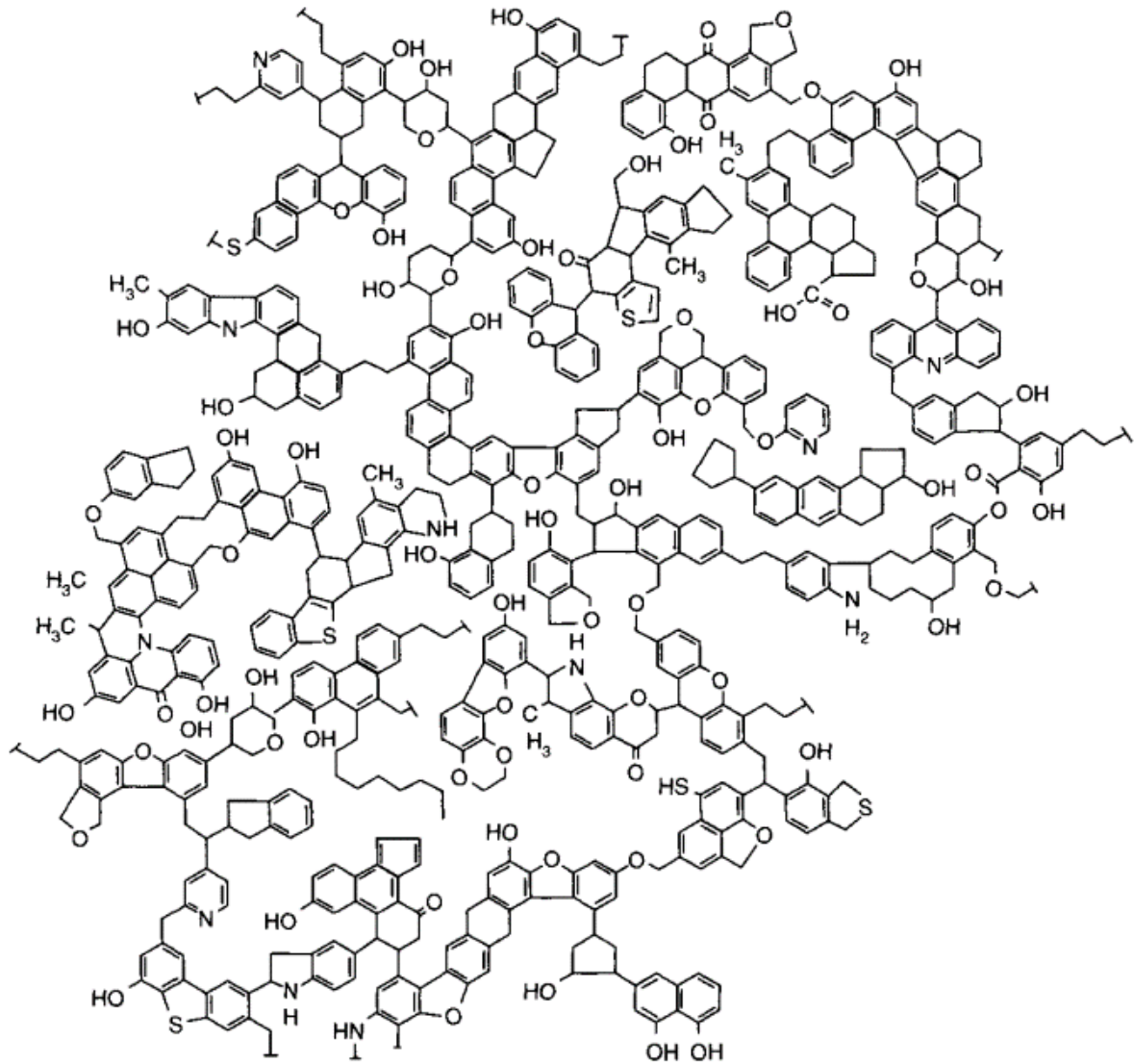
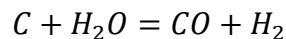
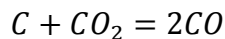


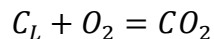
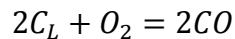
Figura I-9: Modelo bidimensional para estrutura de um carvão ativado (Shinn, 1984).

A produção de carvão ativado a partir de um precursor carbonáceo pode ser realizada em uma ou mais etapas, onde o precursor é carbonizado e posteriormente ativado. Entende-se por ativação o processo de desenvolvimento de textura física (poros) e química (funcionalidade), que podem ser obtidas por meio de processos físicos ou físico-químicos em baixa (<600°C) ou alta (>600°C) temperaturas. Em alguns casos, em que a estrutura desejada é alcançada na etapa de carbonização, não é necessária a etapa de ativação (Oliveira e Franca, 2011).

Nos casos em que é necessária a ativação, esta pode ser feita por dois métodos: a ativação física ou ativação química. O primeiro normalmente envolve a carbonização do material carbonáceo em temperaturas elevadas (500-900°C) sob o fluxo de um gás inerte, seguido pela ativação na mesma temperatura ou em temperatura mais alta, sob o fluxo de um gás oxidante como vapor de água, ar, dióxido de carbono ou uma mistura de gases (Zhou *et al.*, 2015). Os agentes ativadores mais utilizados são o dióxido de carbono e o vapor de água. O dióxido de carbono promove a criação e alargamento de microporos, enquanto o vapor de água promove somente o alargamento dos microporos presentes na estrutura carbonácea. Estes ativadores retiram átomos de carbono da estrutura por meio de reações endotérmicas ilustradas de forma simplificada abaixo (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006c; Oliveira e Franca, 2011):



Já a ativação física com oxigênio ocorre por queima (consumo) do carbono presente na matriz por meio de reação exotérmica e de difícil controle, ilustrada de forma bastante simplificada abaixo:



Onde C_L corresponde ao carbono livre de ligações com heteroátomos (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006c; Oliveira e Franca, 2011). O processo produz pouca ou nenhuma microporosidade, e por este e os demais motivos citados acima, não é muito utilizado como agente ativador (Oliveira e Franca, 2011).

Por sua vez, a ativação química é utilizada na produção de carvões em etapa única ou em múltiplas. O material precursor ou carbonizado é impregnado com um agente químico e aquecido até temperatura desejada (Zhou *et al.*, 2015). A ativação química possui inúmeras vantagens com relação à física, como uma menor temperatura de carbonização, ativação e carbonização pode ser realizada em etapa única e é possível controlar o desenvolvimento de microporosidade (Oliveira e Franca, 2011; Zhou *et al.*, 2015; Ahmed, 2016).

Os principais agentes ativadores utilizados são os desidratantes (por exemplo, H_3PO_4 e H_2SO_4), os cloretos metálicos (por exemplo, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ e $CaCl_3$), hidróxidos metálicos (por exemplo, KOH e $NaOH$) (Oliveira e Franca, 2011) e

em alguns casos, agentes oxidantes (por exemplo, HNO_3) (Wang e Yan, 2011), que promove uma grande diminuição na temperatura necessária para ativação. A escolha do agente ativador é feita de acordo com as características desejadas do carvão ativado e de acordo com o material precursor.

Já escolha do precursor depende de fatores como disponibilidade, custo e estrutura físico-química. Tem se tornado comum o uso de resíduos agroindustriais como material precursor devido a sua alta disponibilidade, baixo custo, alta quantidade de carbono e por ser uma fonte renovável (Ahmed, 2016). Além disto, estes materiais possuem como principais componentes estruturais lignina, celulose e hemicelulose, substâncias que possuem grupos funcionais oxigenados como hidroxila, éter e carbonila, que desempenham um importante papel na adsorção (Zhou *et al.*, 2015).

2.7 Método convencional e não convencional de aquecimento

Para atingir as temperaturas de carbonização e ativação, utiliza-se dos chamados métodos convencionais e não convencionais de aquecimento. Entende-se por método convencional de aquecimento aqueles em que a fonte de calor é externa ao material e a transferência de calor no material ocorre da superfície para o seu interior por meio de mecanismos de radiação, convecção e condução, o que acaba gerando um gradiente de temperatura da superfície para o interior (Ahmed, 2016). O gradiente térmico dificulta a liberação de gases, fazendo com que fiquem compostos indesejáveis na matriz carbonácea, diminuindo desta forma a área superficial e o volume de poros (Li *et al.*, 2009; Ahmed, 2016). Por este motivo, utiliza-se baixas taxas de aquecimento para diminuir efeitos do gradiente térmico, o que aumenta o custo e o tempo do processo.

Os demais processos de aquecimento são considerados não convencionais, como micro-ondas, carbonização/ativação sob vácuo, dentre outros (Oliveira e Franca, 2011). O uso de micro-ondas para produção de carvões ativados tem ganhado força nos últimos anos devido a vantagens sobre o método convencional, como aquecimento seletivo, equipamento de tamanho reduzido, altas taxas de aquecimento, *on/off* imediato (uma vez que no processo convencional o forno leva tempo para aquecer e para resfriar) e tempo de processo reduzido (Kim *et al.*, 2014; Durán-Jiménez *et al.*, 2015; Abbas e Ahmed, 2016; Ahmed, 2016).

Na Figura I-10 é apresentado um comparativo entre os métodos de aquecimento convencional e por micro-ondas.

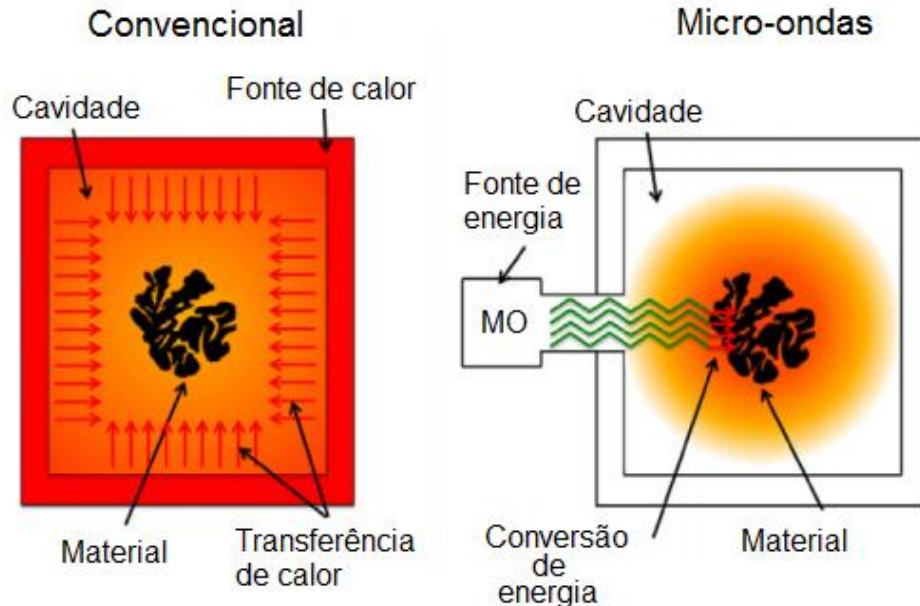


Figura I-10: Mecanismos de aquecimento convencional e por micro-ondas (Bermúdez et al., 2015).

O fenômeno de aquecimento por micro-ondas é descrito com maior detalhe a seguir.

2.7.1 Aquecimento por micro-ondas

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas que possuem frequência entre 300 MHz e 300 GHz (Jones et al., 2002). O aquecimento devido às micro-ondas ocorre por meio da interação entre as micro-ondas e o dipolo elétrico da molécula. Quando aplica-se um campo elétrico a moléculas que possuem momento de dipolo elétrico, estas tendem a se alinhar na direção do campo aplicado. Se o campo é retirado, as moléculas tendem a voltar ao estado original, liberando a energia absorvida sob a forma de calor, ou seja, ocorre uma relaxação dielétrica. De forma análoga, é o que ocorre quando moléculas com características dielétricas são submetidas a ondas eletromagnéticas. Entretanto, para que isto ocorra, deve ocorrer sincronismo entre a frequência de relaxação das moléculas e o campo eletromagnético, além de penetração das ondas eletromagnéticas no material (Barboza et al., 2001). Materiais que absorvem radiação micro-ondas são chamados

“materiais dielétricos” e, por este motivo, muitas vezes o aquecimento por micro-ondas é dito “aquecimento dielétrico (Jones *et al.*, 2002)

Equipamentos de micro-ondas caseiros normalmente funcionam na frequência de 2,45 GHz, o que corresponde a um comprimento de 12,2 cm. Esta frequência foi otimizada para permitir a penetração de um máximo de micro-ondas nos alimentos, embora não seja a frequência ótima de absorção da água (Barboza *et al.*, 2001). Na Figura I-11 é apresentado o esquema de um equipamento micro-ondas caseiro, com os principais componentes.

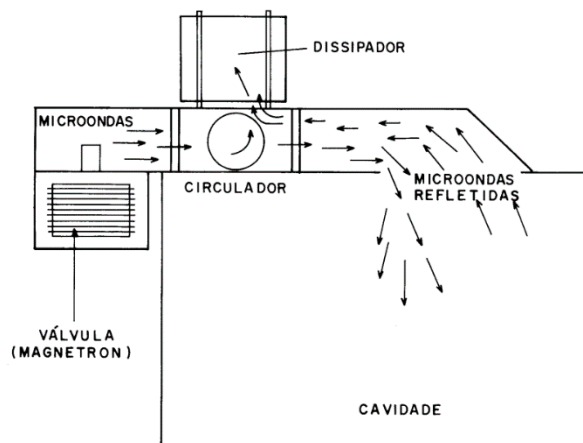


Figura I-11: Ilustração de um micro-ondas caseiro (Barboza *et al.*, 2001).

As micro-ondas são geradas no *magnetron*, um dispositivo que converte energia elétrica em energia eletromagnética sob a forma de micro-ondas, que são guiadas até a caverna de aquecimento. Boa parte da radiação gerada é refletida e dissipada para evitar danos ao *magnetron* (Barboza *et al.*, 2001).

Um dos fenômenos importantes e indesejáveis do uso das micro-ondas é a geração de *hotspots*, caracterizados pela formação de regiões de alta temperatura em função de diversos fatores como a não uniformidade da caverna (Jones *et al.*, 2002). Especificamente para carvões ativados, os *hotspots* levam à queima do material em determinadas regiões e não carbonização em outras. Dependendo do material, o uso de baixas potências, ciclos de aquecimento e homogeneização da amostra durante o processo pode reverter a formação de *hotspots*.

São diversas as aplicações do aquecimento por micro-ondas associadas com carvões ativados, como carbonização e ativação de materiais precursores (Franca *et al.*, 2010; Hoseinzadeh Hesas *et al.*, 2013; Abbas e Ahmed, 2016); ativação de carvões preparados previamente (Foo e Hameed, 2012; Durán-Jiménez *et al.*, 2015)

regeneração e reativação de carvões saturados (Dabek, 2007; Yuen e Hameed, 2009; Xia *et al.*, 2015). Neste trabalho, utilizou-se desta técnica para produção de carvões ativados em etapa única e para ativação de carvão pré-carbonizado em forno mufla.

2.8 Métodos de caracterização

2.8.1 Método de Boehm

Um dos fatores que mais afetam o comportamento de carvões ativados em termos de adsorção é a química de sua superfície, em especial, os grupos funcionais oxigenados (Boehm, 2008). Na Figura I-12 são apresentados alguns dos possíveis grupos funcionais presentes em superfícies de carvões ativados.

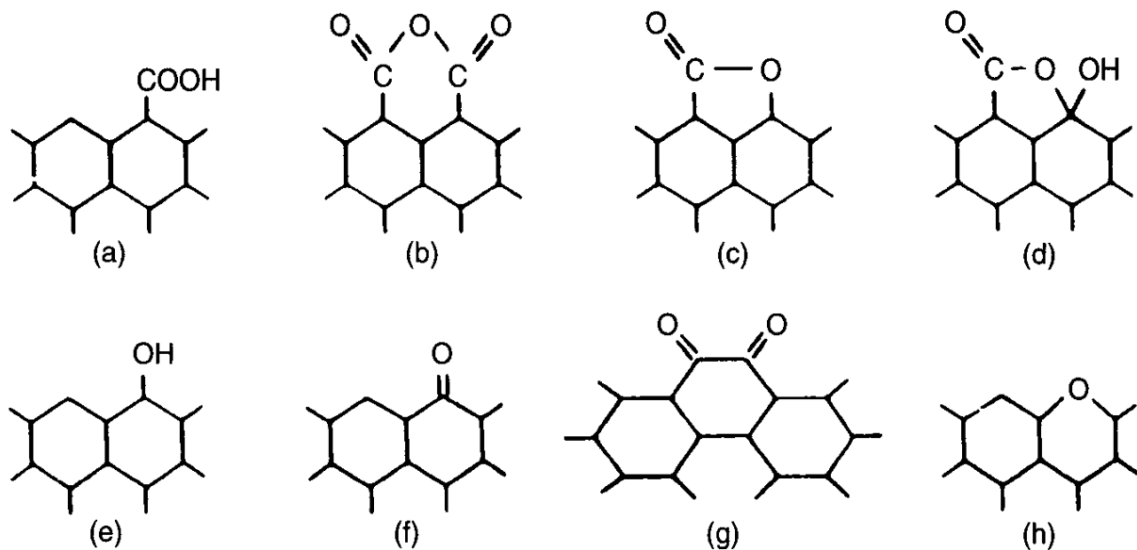


Figura I-12: Possíveis grupos funcionais presentes na superfície de carvões ativados: a) grupos carboxílicos, b) anidridos carboxílicos, c) lactonas, d) lactol, e) grupos fenólicos, f) grupos carbonílicos, g) quinonas e h) éter. (Boehm, 1994)

Uma das formas de estimar a quantidade de alguns sítios é por meio do Método de Boehm (Boehm, 1994), que é baseado no princípio de que cada grupo funcional oxigenado possui uma acidez específica, podendo ser neutralizado por diferentes bases.

O método assume a presença de três principais grupos: Carboxílicos, lactonas e fenólicos. Assume-se que bicarbonato de sódio (NaHCO_3) neutraliza grupos carboxílicos, carbonato de sódio (Na_2CO_3) neutraliza lactonas e grupos carboxílicos, e hidróxido de sódio (NaOH) neutraliza lactonas, grupos carboxílicos e grupos fenólicos (Boehm, 1994). É possível ainda estimar a quantidade de grupos básicos por meio da neutralização destes com ácido clorídrico (HCl) (Boehm, 2008).

Na prática, uma massa conhecida de carvão ativado é colocada em contato com as soluções neutralizantes durante várias horas. Ao final, a suspensão é filtrada e a solução resultante é titulada com um ácido (no caso das bases) e com uma base (no caso do HCl) (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006b). A quantidade de sítios, normalmente expressa em meq/g de carvão, é calculada pela diferença entre a quantidade gasta para titular a solução inicial e a solução final.

Um dos problemas deste método é a interferência de CO_2 durante a titulação ou filtração, formando ácido carbônico (H_2CO_3), um ácido fraco que causa deformação na curva de titulação, prejudicando a identificação do ponto de equivalência (Kim *et al.*, 2012; Tsechansky e Graber, 2014).

Para minimizar os efeitos do CO_2 na titulação pelo método de Boehm, alguns autores utilizam nitrogênio gasoso durante todo o tempo de reação e titulação (Barton *et al.*, 1982; Salame e Bandosz, 2001), outros levam as amostras com soluções à acidificação e aquecimento para expelir CO_2 (Boehm, 1994; Boehm, 2008) ou mesmo realizam o procedimento em *glove box* sob fluxo de nitrogênio (Guo e Rockstraw, 2007). O problema de utilizar estes métodos é o de agregar custo e complexidade (no caso do uso de nitrogênio e *glove box*) para um método relativamente simples, ou modificar o volume da solução (no caso de aquecimento) gerando erros no resultado. Há ainda autores que realizam a simples diferença entre o branco (sem carvão) e o material com carvão (Barton *et al.*, 1982; Guo e Rockstraw, 2007), o que já foi mostrado que pode causar erros consideráveis devido a diferença de tempo e quantidade dissolvida de CO_2 entre a solução com carvão e o branco (Goertzen *et al.*, 2010).

Diante dos problemas citados acima, Kim e colaboradores (Kim *et al.*, 2012) apresentaram uma forma simples e eficaz de minimizar a interferência do CO_2 nas titulações do método de Boehm sem uso de nitrogênio, *glove box* ou retrotitulação com acidificação e aquecimento. Os autores realizaram diversos experimentos onde observou-se que o segundo ponto de inflexão das curvas onde há interferência de

CO₂ coincide independente do tempo de exposição. Assim, é possível calcular o ponto final de cada titulação realizando o procedimento até o segundo ponto de equivalência e subtraindo o valor do branco (sem carvão) e da amostra.

Portanto, no presente trabalho o método de Boehm (Boehm, 1994) foi empregado aplicando o método de Kim *et al.* (2012) para titulação e cálculo dos sítios ácidos e básicos dos carvões ativados otimizados produzidos.

2.8.2 Estimativa de área superficial

A área superficial é uma informação de suma importância em carvões ativados, uma vez que interfere diretamente na sua capacidade de adsorção (Gregg e Sing, 1982; Rouquerol *et al.*, 1999c; Angin *et al.*, 2013). O método mais utilizado para medida da área superficial é o de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer *et al.*, 1938), onde utiliza-se um equipamento específico que mede a adsorção de nitrogênio líquido (77 K) em função da pressão e aplica-se a equação proposta por BET com modificações para estimativa da área superficial. É possível ainda obter informações a respeito do volume de poros por meio da aplicação do modelo de Dubinin-Radushkevich (Dubinin, 1965).

Entretanto, quando não se tem acesso ao equipamento citado (de elevado custo de obtenção e operação), pode-se utilizar técnicas de bancada para estimativa da estrutura porosa do carvão, como a adsorção de azul de metileno e iodo. Considera-se que a molécula de azul de metileno adsorve em mesoporos devido a sua dimensão, podendo também adsorver em microporos largos. Por sua vez, a molécula de iodo apresenta dimensões inferiores ao azul de metileno, sendo adsorvido em microporos (Nunes e Guerreiro, 2011).

O método padrão para utilização dos dados de adsorção de azul de metileno e iodo é por meio do chamado “Número de Azul de Metileno” e “Número de Iodo”. O primeiro pode ser considerado como a capacidade máxima de adsorção em monocamada, obtida pelo modelo de Langmuir aplicado aos dados experimentais de isoterma de equilíbrio de adsorção (Nunes e Guerreiro, 2011). Já o Número de Iodo é determinado de acordo com a norma ASTM D4607-94 (ASTM, 2006). Em ambos os casos, o resultado é obtido em mg adsorvido (iodo ou azul de metileno) por g de carvão. Considerando a área da molécula de azul de metileno como 2,08 nm² (Alaya

et al., 2000b) e a área do iodo como 0,4 nm²(Hill e Marsh, 1968; Alaya *et al.*, 2000a), pode-se calcular a área superficial do material pela equação:

$$S = \frac{N_{mol} * A * n * 10^{-20}}{M} \quad \text{Eq.I.26}$$

Onde N_{mol} é o número de avogrado ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); A a área ocupada por uma molécula de azul de metileno ou iodo (m²); n a quantidade adsorvida de iodo ou azul de metileno (mg g⁻¹); M a massa molar de iodo ou azul de metileno (gmol⁻¹) e S a área superficial específica (m²g⁻¹) (Kaewprasit *et al.*, 1998; Bestani *et al.*, 2008)

O número de iodo pode também ser utilizado de forma direta no estimativa da área superficial, sendo 1 mg de iodo adsorvido corresponde à 1 m² considerando microporos (Simay *et al.*, 1984; Bestani *et al.*, 2008).

2.8.3 Ponto de carga zero (PCZ)

O pH é um dos fatores que influenciam na performance do adsorvente principalmente no caso de adsorção de metais, visto que em determinado pH influencia na solubilidade do íons metálicos e sua variação pode levar a uma maior solubilidade do metal, precipitação como hidróxidos metálicos ou mesmo formação de complexos com carga diferente da existente no íon metálico dissolvido (Vogel, 1981).

Uma informação importante em relação ao pH é o ponto de carga zero (pH_{pcz}), ou seja, o pH onde a carga do material adsorvente é neutra. Quando o adsorvente encontra-se em pH acima do pH_{pcz}, a superfície do adsorvente encontra-se negativamente carregado, o que favorece a interação com adsorvatos positivamente carregados como a maioria dos metais. Por outro lado, quando o adsorvente encontra-se em pH abaixo do pH_{pcz}, a superfície do adsorvente encontra-se positivamente carregado, o que favorece a interação com adsorvatos negativamente carregados como complexos metálicos, corantes e outras (Faria *et al.*, 2004; Prahas *et al.*, 2008).

Para determinação do pH_{pcz} utilizou-se um método bastante utilizado na literatura para caracterização de carvões, conhecido como “método drifts”. Neste método, uma massa conhecida de carvões é colocada em contato sob agitação com soluções contendo uma certa concentração de um sal (por exemplo, NaCl) em uma

faixa de pH (geralmente pH 2-11) por 48 horas. É realizada a leitura do pH antes e após o procedimento, e o pH em que não ocorre mudança de pH é considerado o pH_{pcz} , uma vez que neste ponto a superfície do carvão se comporta como um tampão (Newcombe *et al.*, 1993; Rivera-Utrilla *et al.*, 2001; Faria *et al.*, 2004; Prahas *et al.*, 2008).

2.8.4 Espectroscopia na Região do IV com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica baseada na vibração atômica de uma molécula. O espectro de infravermelho normalmente é obtido pela passagem de radiação infravermelha pela amostra, onde a quantidade absorvida (ou transmitida) em determinada frequência ou comprimento de onda (energia) é detectada. A energia na qual o pico de absorção (ou transmissão) aparece no espectro corresponde à frequência de vibração de parte de uma molécula (Stuart, 2004).

A região do infravermelho corresponde no espectro eletromagnético à região de comprimento de onda entre aproximadamente 400 e 13000 cm^{-1} , localizada entre a região do visível e micro-ondas conforme Figura I-13 (Leite e Prado, 2012).

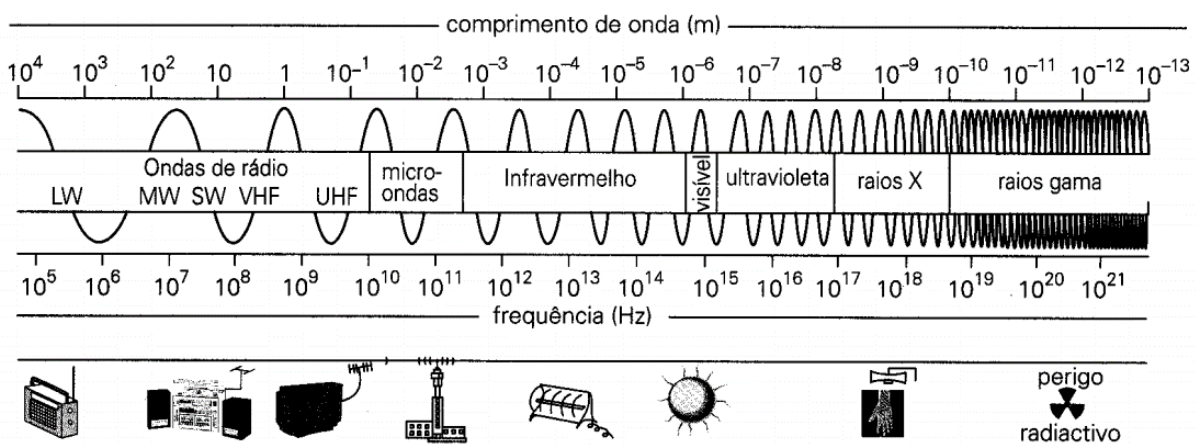


Figura I-13: Espectro de radiação eletromagnética (Leite e Prado, 2012).

Dentro da região do infravermelho, considera-se três sub-regiões: o infravermelho próximo ($<400\text{ cm}^{-1}$); infravermelho médio (entre 400 e 4000 cm^{-1}); e a região do infravermelho distante (entre 4000 e 13000 cm^{-1}). A mais utilizada para

identificação e caracterização de funções orgânicas é a região do infravermelho médio, embora as demais apresentem sua importância em relação a determinados materiais (Stuart, 2004).

O método de análise também varia em função da amostra a ser analisada. No caso de amostras sólidas pulverizadas, como é o caso do carvão ativado, uma boa opção é o uso do *Método de Reflectância Difusa*, conhecido como DRIFTS (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*). Neste método, o feixe de luz incide em uma matriz, penetrando na amostra e refletindo em várias direções. Assim, pode ocorrer atenuação da luz refletida devido a absorção em parte da amostra, gerando um espectro semelhante ao obtido no método de transmissão no infravermelho, porém com maior intensidade (Armaroli *et al.*, 2004; Souza e Ferrão, 2006). Na Figura I-14 é apresentado um esquema do processo de obtenção do espectro infravermelho pelo método DRIFTS.

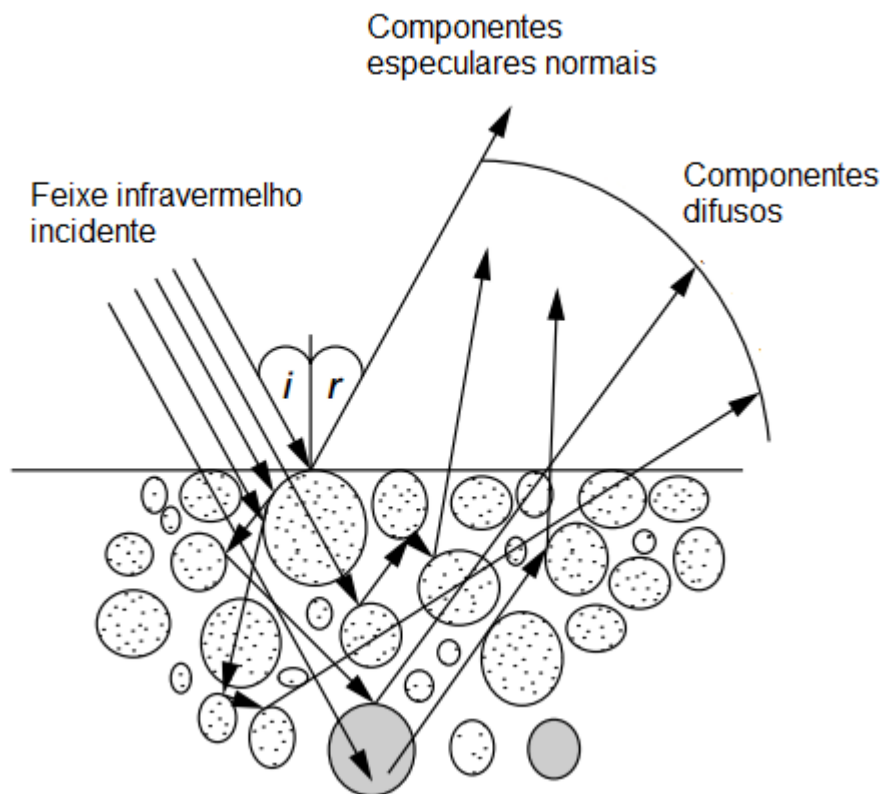


Figura I-14: Mecanismo de geração do espectro de infravermelho em um pó (Armaroli *et al.*, 2004)

Neste trabalho, o método de Drifts foi o método empregado para avaliar os possíveis grupos funcionais presente na superfície dos carvões ativados.

2.8.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é um tipo de análise térmica é medida a perda de massa de uma amostra em função do seu aquecimento sob determinado fluxo de gás (inerte ou oxidante). Pode-se controlar alguns parâmetros, como taxa de aquecimento, temperatura máxima e fluxo de gás. É uma técnica bastante utilizada industrialmente para avaliar propriedades e pureza de substâncias em setores como o farmacêutico, mineral ou petroquímico (Krahnstöver *et al.*, 2016). Associada a carvões ativados, a análise termogravimétrica pode ser realizada para avaliar umidade, estabilidade térmica ou até mesmo grupos funcionais (Yao *et al.*, 2014).

Neste trabalho, a análise térmica foi realizada a fim de investigar a estabilidade térmica dos adsorventes em atmosfera inerte e oxidante, bem como os possíveis grupos funcionais presentes.

2.8.6 Análise Elementar

A análise dos percentuais dos elementos carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) em uma amostra é chamada de “Análise elementar”. Para isto, a amostra é queimada a alta temperatura e o carbono é convertido em CO₂, o hidrogênio em H₂O e o nitrogênio em N₂ e NO_x, que são detectados por um analisador (Thompson, 2008).

Em carvões ativados, a análise elementar fornece informações a respeito do grau de carbonização e aromaticidade (Ramos *et al.*, 2009). Assim, neste trabalho foi realizada a análise elementar a fim de avaliar o grau de carbonização e aromaticidade, bem como avaliar a presença de possíveis grupos nitrogenados no carvão, o que confere ao adsorvente um caráter anfótero (grupos básicos e ácidos).

2.8.7 Difração de raios-x

A difração de raios-x ou DRX é uma técnica bastante utilizada para avaliar o grau de cristalinidade e composição de fases cristalinas em um sólido (Prevéy, 2000). Em carvões ativados, esta técnica é utilizada para avaliar o tipo de estrutura cristalina presente ou mesmo a ausência de estruturas cristalinas (Schettino Jr. *et al.*, 2007; Duan *et al.*, 2017). Normalmente, os carvões apresentam estrutura amorfa

formada por fragmentos de carbono microcristalinos desordenados, como fragmentos de grafite (Selvaraju e Bakar, 2017)

De forma bem resumida, o fenômeno de difração de raios-x ocorre quando é observada interferência construtiva de ondas espalhadas após a incidência dos raios-x na amostra. Para isto, a lei de Bragg tem que ser obedecida, ou seja:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Onde $n=1,2,3,\dots$; λ o comprimento de onda da radiação incidente, d o espaçamento entre planos de uma rede e θ o ângulo de Bragg (Bleicher e Sasaki, 2000). A formação dos picos no difratograma ocorrem devido à lei de Bragg, que pode ser ilustrada pela Figura I-15, com destaque nas interferências construtivas.

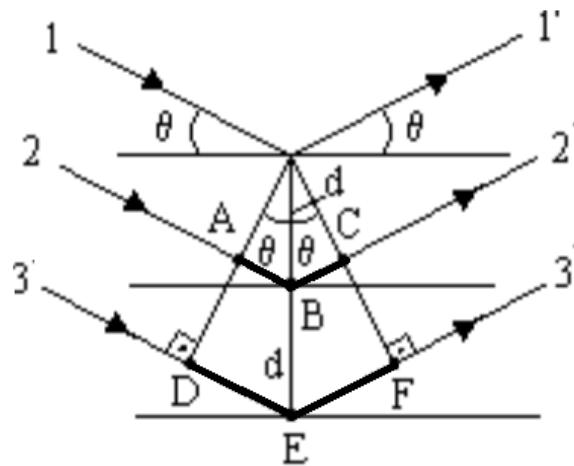


Figura I-15: Ilustração da Lei de Bragg (Bleicher e Sasaki, 2000).

Como as distâncias interplanares “ d ” e a densidade de elétrons em cada plano cristalino são características para determinada substância cristalina, é possível identificar fases ou substâncias cristalinas pelo padrão de picos no difratograma.

Neste trabalho, foi realizada a análise qualitativa dos carvões ativados por difração de raios-x, apresentada na seção de resultados e discussão.

CAPÍTULO II

PRODUÇÃO OTIMIZADA DE CARVÕES ATIVADOS

1 Introdução

Neste capítulo é apresentada uma metodologia para avaliar a influência de alguns parâmetros na produção de carvões ativados em forno mufla, micro-ondas e em uma combinação mufla e micro-ondas, de maneira a produzir carvões ativados otimizados a serem utilizados nos ensaios posteriores.

2 Materiais e metodologia

2.1 Precursor

Foram utilizados resíduos de cascas de café oriundas do processamento seco da espécie *CoffeaArabica* de variedade *Bourbon* produzidos na safra de 2015 na Fazenda Santa Inês, localizada no município de Carmo de Minas, em Minas Gerais.

As cascas foram separadas manualmente dos pergaminhos com objetivo de obter uma amostra mais homogênea. Além disto, ensaios preliminares mostraram que as cascas sem pergaminhos apresentam melhores desempenhos na produção de carvões ativados. Na Figura II-1 é mostrado o precursor utilizado neste trabalho.



Figura II-1: Amostra utilizada na produção dos carvões (autor).

Antes de ser utilizada, a amostra foi lavada com água e seca em estufa convectiva (Nova ética, Modelo 420) a 105°C por 24 horas (Issa *et al.*, 2015; Mashhadi *et al.*, 2016). A seguir, a amostra foi triturada em moedor de café (Cadence, modelo MDR301) e classificada em peneira com abertura de 850 μm (20 mesh) para posterior impregnação.

2.2 Reagentes e equipamentos

Os reagentes utilizados nesta parte do trabalho foram:

- Ácido nítrico 65 % P.A. (Synth);
- Ácido fosfórico 85 %P.A. (Synth);
- Ácido clorídrico 37% P.A.(Synth);
- Hidróxido de sódio em micropérolasP.A.(Neon);
- Hidróxido de potássio em lentilhas P.A.(Anidrol);
- Cloreto de zinco P.A.(Vetec);
- Nitrato de cádmio tetrahidratado P.A.(Dinâmica).

Os principais equipamentos utilizados nesta parte do trabalho foram:

- Banho maria dubnoff com agitação (Nova ética);
- Balança analítica (Marte, modelo AM220)
- Estufa convectiva (Nova ética, modelo 420);
- Espectrofotômetro de Absorção atômica por chama (Shimadzu, modelo AA-7000);
- Mesa agitadora (Nova ética, modelo 109);
- Moedor (Cadence, modelo MDR301);
- Micro-ondas doméstico (Sharp, modelo Carousel R-3A87);
- Bomba à vácuo (Prismatec, modelo 121);
- Forno mufla (EDG, modelo EDG3P-S);
- UV-Vis (Spectrumlab, Modelo Gold S53);
- Vidrarias diversas.

2.3 Ensaios preliminares e padronização de experimentos

Foram realizados alguns ensaios preliminares para determinação do tipo de agente ativador a ser utilizado, o tempo de adsorção, concentração inicial de cádmio utilizada nos ensaios posteriores, e a faixa de avaliação de outros parâmetros avaliados ao longo do trabalho como tempo de carbonização, massa de precursor, etc, dos quais os principais serão detalhados a seguir.

Primeiramente, foi realizada a calibração do micro-ondas (Sharp, modelo Carousel R-3A87) conforme normas internacionais (USEPA., 2007), ilustrado pela Figura II-2. O procedimento consiste em irradiar por um tempo determinado uma certa quantidade de água em um béquer e medir a temperatura antes e imediatamente após o aquecimento. Assim, obtém-se a quantidade estimada de energia para cada nível de potência.

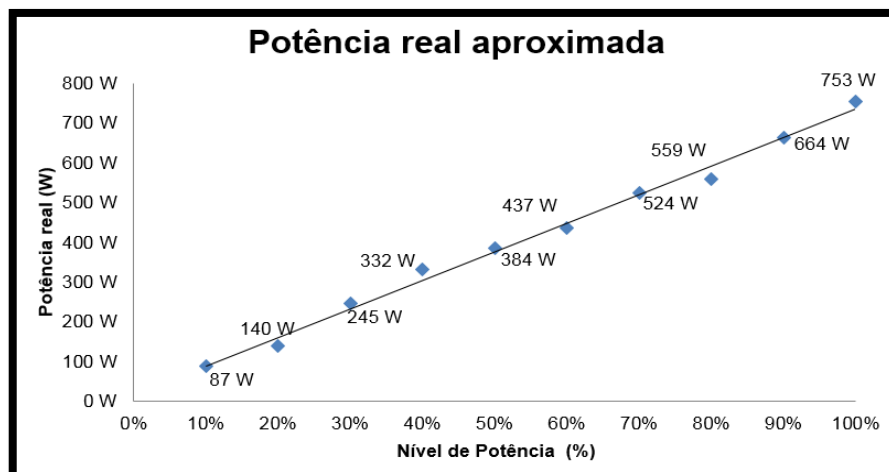


Figura II-2: Calibração do micro-ondas utilizado (Autor).

Para definição do tipo de ativador a ser utilizado, foram preparados carvões com ativadores H_3PO_4 , HNO_3 , KOH , K_2CO_3 e ZnCl_2 , que são os ativadores mais utilizados no mercado e podem levar a materiais com diferentes características físico-químicas (Molina-Sabio e Rodríguez-Reinoso, 2004). Para isto, o material precursor foi triturado e classificado em peneira 20 mesh, impregnado com o agente ativador na proporção de 0,5 g ativador:1 g de precursor e volume 5 mL de ativador por g de precursor, durante uma hora. Este volume é suficiente para cobrir toda a amostra. O material impregnado foi filtrado e carbonizado em micro-ondas na potência máxima. O tempo médio de carbonização foi de 5 minutos, em aquecimento intercalado para homogeneizar a amostra.

Para limpeza dos poros e neutralização, os carvões ativados com KOH e K_2CO_3 foram lavados com HCl 0,1 mol/L por 2 horas e água destilada até pH próximo à neutralidade (Ribeiro *et al.*, 2015; Abbas e Ahmed, 2016). Os carvões ativados com HNO_3 e H_3PO_4 foram lavados com água destilada até pH próximo à neutralidade (Oliveira e Franca, 2011; Hoseinzadeh Hesas *et al.*, 2013; Kan *et al.*, 2015; Mashhadi *et al.*, 2016). O material impregnado com ZnCl_2 não carbonizou em micro-ondas e portanto, não foi utilizado posteriormente. Os demais, foram secos em estufa convectiva a 60°C por 24 horas, classificados na faixa granulométrica maior que $150\ \mu\text{m}$ (100 mesh) e menor que $425\ \mu\text{m}$ (35 mesh) e pesados.

Cada carvão foi então submetido a ensaio de adsorção em condições fixas, a saber:

- Concentração inicial: 100 mg/L;

- pH inicial = 6,5
- Tempo de contato: 3 horas;
- Concentração de adsorvente: 1 g/L.

Na Figura II-3 são mostrados os percentuais de remoção de cada carvão, bem como o rendimento obtido, calculados pelas equações II.1 e II.2 respectivamente.

$$\%Remoção = \frac{Conc. Inicial - Conc. final}{Conc. Inicial} 100\% \quad \text{Eq. II.1}$$

$$\%Rendimento = \frac{Massa de carvão final}{Massa precursor inicial} 100\% \quad \text{Eq. II.2}$$

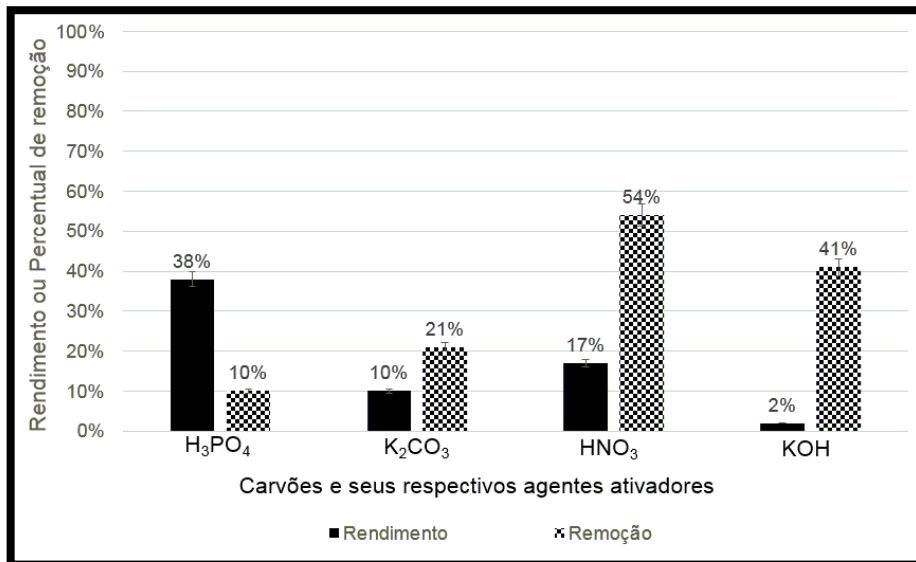


Figura II-3: Percentual de remoção e rendimento dos carvões ativados.

Embora o carvão ativado com ácido fosfórico tenha apresentado um melhor rendimento em relação aos demais, o percentual de remoção foi muito baixo. Desta forma, optou-se por utilizar o carvão ativado pré-tratado com ácido nítrico.

Outros ensaios foram realizados na produção do carvão ativado com ácido nítrico para obtenção de melhores resultados, como um tempo um pouco maior de impregnação e uso de aquecimento brando. Assim, padronizou-se o método de impregnação do precursor da seguinte maneira:

1. Lavagem das cascas com água e secagem (60°C, 24h);
2. Moagem e peneiramento (< 850 μm);

3. Impregnação de 7 gramas de material com ácido nítrico (60°C, 3 horas, 100 rpm) na proporção final de 5 mL solução por grama de amostra;
4. Filtração a vácuo;
5. Carbonização (micro-ondas ou mufla);
6. Lavagem até pH próximo à neutralidade;
7. Secagem (60°C, 24h);
8. Peneiramento (> 150 µm e < 425 µm).

2.4 Planejamento experimental

O método utilizado para avaliação e otimização dos carvões produzidos foi o uso de matriz ortogonal de Taguchi (Taguchi, 1986). Este método, também chamado de “Projeto Robusto”, permite analisar de forma eficiente a influência de parâmetros sobre uma ou mais variáveis resposta com um número mínimo de ensaios experimentais por meio de equações de sinal/ruído e planejamentos ortogonais, ou seja, sem ponto central. A escolha do tipo de matriz ortogonal está relacionada ao número de fatores controlados e aos níveis avaliados, ou seja, possui uma relação direta com o número de corridas/experimentos a serem realizados. Os fatores que podem ser controlados (os escolhidos pelo analista) são chamados “fatores de controle”, por exemplo, a potência no forno micro-ondas. Já os fatores não controlados são chamados de “ruídos”, por exemplo, a temperatura da amostra dentro do micro-ondas quando é selecionada uma potência fixa (Barros Neto *et al.*, 2010).

A metodologia utilizada neste trabalho é formada por quatro etapas, a saber:

1. Seleção dos fatores de influência sobre processo de produção, bem como pré-determinação da faixa de trabalho e a variável resposta;
2. Seleção do arranjo da matriz ortogonal de experimentos;
3. Ensaios experimentais e determinação dos parâmetros ótimos;
4. Utilização dos parâmetros ótimos e validação.

As etapas anteriores foram aplicadas à produção de três carvões de forma independente, sendo eles:

- Carvão produzido e ativado em mufla – MF;
- Carvão produzido e ativado em micro-ondas – MW;

- Carvão produzido em mufla e ativado em micro-ondas – MFW.

A variável resposta escolhida foi a capacidade máxima de adsorção em monocamada “ q_{max} ”, estimada por meio do ajuste do modelo de Langmuir uma curva de 6 pontos experimentais em triplicata, nas seguintes condições:

- Concentração inicial de cádmio: 10-320 mg/L;
- Concentração de adsorvente: 1 g/L;
- Granulometria: maior que 150 μm (100 mesh) e menor que 425 μm (35 mesh);
- pH inicial da solução de cádmio: 6,5;
- Tempo de adsorção: 16 horas.

A determinação da quantidade de cádmio adsorvida foi realizada pela medida em Espectrofotômetro de Absorção Atômica da diferença entre a concentração inicial da solução e a concentração final do sobrenadante, dividido pela concentração mássica de adsorvente, ou seja:

$$q = \frac{(C_i - C_f)}{m_{ads}} * V \quad \text{Eq. II.3}$$

Onde q é a quantidade adsorvida ou capacidade de adsorção (mg/g), C_i (mg/L) a concentração inicial da solução, C_f (mg/L) a concentração final do sobrenadante, m_{ads} a concentração mássica de adsorvente ou dosagem (g/L) e V (L) o volume de solução.

O tempo de equilíbrio foi determinado por meio de ensaios preliminares de adsorção em função do tempo para todos os carvões, em concentração intermediária (100 mg/L). Todos os carvões entram em equilíbrio após 8 horas. Entretanto, operacionalmente é mais viável realizar o ensaio em 16 horas, até porque a concentração do sobrenadante praticamente não mudou entre 8 e 16 horas.

A produção de todos os carvões foi realizada na própria atmosfera ambiente, uma vez que desejava-se manter a mesma atmosfera no micro-ondas e na mufla. Como não era possível manter uma atmosfera inerte no micro-ondas (pois era necessário abrir o equipamento para homogeneizar) optou-se por não manter a atmosfera inerte na mufla.

Para análise dos dados pelo método de Taguchi, utilizam-se as funções perda, chamadas “sinal-ruído” ou “*signal-noise*”(Montgomery *et al.*, 2004):

- a) Nominal é melhor, S/N_a , utilizada para reduzir a variabilidade em relação a um valor nominal, dada pela eq. II.4

$$S/N_a = 10 \text{Log} \left(\frac{\bar{y}^2}{S^2} \right) \quad \text{Eq. II.4}$$

Onde \bar{y} é a média das respostas observadas e S^2 a variância das respostas observadas. Um exemplo de uso desta função é avaliar o Diâmetro interno ou externo de uma peça;

- b) Menor é melhor, S/N_b , utilizada quando deseja-se minimizar determinada característica, como níveis de defeito, por exemplo, dada por:

$$S/N_b = -10 \text{Log} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad \text{Eq. II.5}$$

Onde y_i é a i -ésima resposta observada e n o número de observações;

- c) Maior é melhor, S/N_c , utilizada quando deseja-se maximizar determinada característica, como eficiência de determinada reação química, dada por:

$$S/N_c = -10 \text{Log} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad \text{Eq. II.6}$$

Como deseja-se maximizar a variável resposta, no caso a adsorção de cádmio, utilizou-se neste estudo a função S/N_c , maior é melhor.

A aplicação do modelo de Langmuir para obtenção dos valores de q_{\max} foi realizada por meio do software *Statística 7*. Já a análise estatística e aplicação do Método de Taguchi foi realizada por meio do software *Minitab 17*.

Na Figura II-4 é apresentado um fluxograma resumindo todo procedimento descrito neste capítulo.

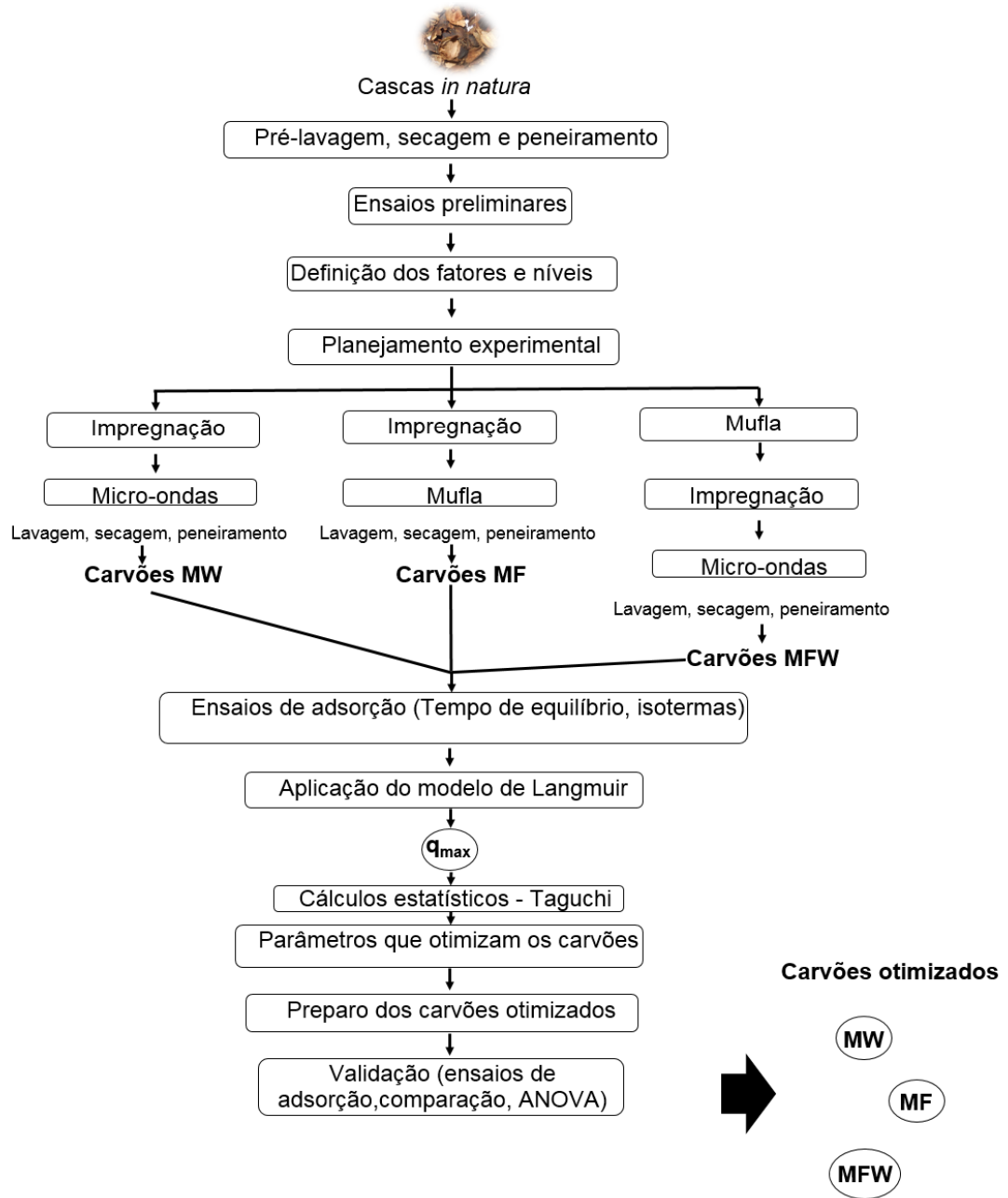


Figura II-4: Fluxograma do processo de produção dos carvões otimizados.

2.4.1 Carbonização em micro-ondas

Na Tabela II-1 são apresentados os fatores e níveis avaliados na produção dos carvões em micro-ondas.

Tabela II-1: Fatores e níveis utilizados no estudo em micro-ondas

Fatores	Nível 1	Nível 2	Nível 3
Potência	384 W	437 W	524 W
Tempo	6 min	7 min	8 min
Impregnação*	0,5:1	0,75:1	1:1

*g HNO₃ : g precursor

Para o aquecimento em micro-ondas, cada cadinho contendo a amostra impregnada foi colocado no centro do equipamento e aquecido em três tempos diferentes e em ciclos, a saber:

- 6 minutos: 4 minutos + 1 minuto + 30 segundos +30 segundos;
- 7 minutos: 4 minutos + 2 minutos + 30 segundos + 30 segundos;
- 8 minutos: 4 minutos + 3 minutos + 30 segundos + 30 segundos.

O tempo entre cada ciclo foi de 15 segundos. Este procedimento de aquecimento intercalado foi realizado a fim de homogeneizar a amostra e evitar *hotspots* e evitar a formação de cinzas.

Foram preparados 9 carvões, conforme matriz ortogonal de experimentos contida na Tabela II-2.

Tabela II-2: Matriz ortogonal L9 de experimentos em micro-ondas.

Carvão	Potência	Tempo	Razão de impregnação
MW 1	1	1	1
MW 2	1	2	2
MW 3	1	3	3
MW 4	2	1	2
MW 5	2	2	3
MW 6	2	3	1
MW 7	3	1	3
MW 8	3	2	1
MW 9	3	3	2

Cada um dos 9 carvões foi submetido aos ensaios de adsorção citados anteriormente, obtendo-se respostas em termos de capacidade de adsorção.

Posteriormente, foram determinados os níveis que maximizam a adsorção de cádmio por meio da equação II.3. Por fim, foi produzido o carvão otimizado e este submetido a ensaio de adsorção para validação. O mesmo procedimento foi repetido para os carvões produzidos em mufla e de forma combinada mufla/micro-ondas, citados a seguir.

2.4.2 Carbonização em mufla

Na Tabela II-3 são apresentados os fatores e níveis avaliados na produção dos carvões em mufla.

Tabela II-3: Fatores e níveis utilizados no estudo em mufla.

Fatores	Nível 1	Nível 2	Nível 3
Temperatura final*	250°C	275°C	300°C
Taxa de aquecimento	5°C/min	7°C/min	9°C/min
Impregnação**	0,5:1	0,75:1	1:1

*O material permaneceu durante 40 minutos após alcançada a temperatura final

** g HNO₃ : g precursor

Foram preparados 9 carvões, conforme matriz ortogonal de experimentos contida na Tabela II-4.

Tabela II-4: Matriz ortogonal L9 de experimentos em mufla.

Carvão	Temperatura	Razão de impregnação	Taxa de aquecimento
MF 1	1	1	1
MF 2	1	2	2
MF 3	1	3	3
MF 4	2	1	2
MF 5	2	2	3
MF 6	2	3	1
MF 7	3	1	3
MF 8	3	2	1
MF 9	3	3	2

2.4.3 Carbonização em mufla e micro-ondas

Na Tabela II-5 são apresentados os fatores e níveis avaliados na produção dos carvões em mufla e micro-ondas.

Tabela II-5: Fatores e níveis utilizados no estudo em mufla e micro-ondas.

Fatores	Nível 1	Nível 2	Nível 3
Temperatura final*	250°C	275°C	300°C
Taxa de aquecimento	5°C/min	7°C/min	9°C/min
Impregnação**	0,5:1	0,75:1	1:1

*O material permaneceu durante 40 minutos após alcançada a temperatura final

** g HNO₃ : g precursor

Primeiramente, o precursor *in natura* foi carbonizado em mufla, sem o agente ativador, variando apenas a temperatura e taxa de aquecimento. O material permaneceu 40 minutos na temperatura final indicada na Tabela II-5. Posteriormente, o material foi triturado e classificado em partículas com tamanho <850 µm e impregnados com ácido nítrico à 60°C por 3 horas e agitação de 100 rpm. A razão de impregnação utilizada foi considerando a massa inicial de precursor, antes do pré-tratamento térmico.

Então, foi realizada a ativação em micro-ondas por 2 minutos em potência 384 W (P50). A escolha do uso de uma potência baixa foi para evitar a queima do material, uma vez que o carvão é um bom absorvedor de radiação micro-ondas (Kim *et al.*, 2014).

Foram preparados 9 carvões, conforme matriz ortogonal de experimentos contida na Tabela II-6.

Tabela II-6: Matriz ortogonal L9 de experimentos em mufla e micro-ondas.

Carvão	Temperatura	Razão de impregnação	Taxa de aquecimento
MFW 1	1	1	1
MFW 2	1	2	2
MFW 3	1	3	3
MFW 4	2	1	2
MFW 5	2	2	3
MFW 6	2	3	1
MFW 7	3	1	3
MFW 8	3	2	1
MFW 9	3	3	2

Os demais procedimentos foram semelhantes aos aplicados para os carvões preparados anteriormente.

3 Resultados e discussão

Os dados de equilíbrio referentes aos ensaios de isoterma para todos os carvões bem como as superfícies de resposta dos resultados encontram-se no Anexo A.

3.1 Carbonização e ativação em micro-ondas

Na Tabela II-7 são apresentados os resultados de q_{max} obtidos experimentalmente, bem como as razões sinal-ruído “*maior é melhor*”, S/N_c (Eq. II.6) para cada réplica. Já na Tabela II-8 são apresentadas as médias das razões “*maior é melhor*”, S/N_c (Eq. II.6), utilizadas para otimização.

Tabela II-7: Aplicação do método de Taguch para carvões produzidos em micro-ondas

Carvão	A	B	C	q_{\max} (mg/g)	S/N (dB)
	Potência (W)	Tempo (minutos)	Razão de impregnação		
MW 1	384	6	0,5:1	44,67	33,00
MW 2	384	7	0,75:1	48,53	33,72
MW 3	384	8	1:1	40,92	32,24
MW 4	437	6	0,75:1	44,97	33,06
MW 5	437	7	1:1	42,48	32,56
MW 6	437	8	0,5:1	44,15	32,90
MW 7	524	6	1:1	26,99	28,62
MW 8	524	7	0,5:1	31,37	29,93
MW 9	524	8	0,75:1	36,74	31,30

Rendimento médio: 29,6 %, calculado por massa carvão / massa inicial precursor.
 q_{\max} = capacidade máxima de adsorção em monocamada; S/N=razão sinal-ruído "maior é melhor"

Tabela II-8: Tabela de resposta para média das razões S/N para carvões produzidos em micro-ondas

Níveis	Fatores de controle		
	Capacidade máxima de adsorção (q_{\max})		
	A	B	C
Nível 1	32,99*	31,56	31,56
Nível 2	32,84	32,07	32,07*
Nível 3	29,95	32,15*	32,15
Delta	3,03	0,59	0,59
Rank	1	3	2

*Níveis ótimos para os fatores de controle; A=Fator Potência; B=Fator Tempo; C=Fator Razão de impregnação.

Por meio destes dados, observa-se que o fator "Potência" foi o que apresentou maior influência na capacidade de adsorção dos carvões, influenciando negativamente à medida em que aumenta-se a potência aplicada. Na verdade, a potência aplicada pelo micro-ondas é sempre a mesma, uma vez que este trabalha

no sistema *on/off*. O termo aqui descrito faz referência à potência “teórica” ou “equivalente”, já que no micro-ondas utilizado a seleção de uma “Potência maior” é na realidade um tempo de incidência maior no sistema *on* e um espaçamento menor quando em *off*. Assim, a maior influência deste fator se deve ao fato de que na potência “menor” há um intervalo maior de *off* e menor *on*, o que permite uma melhor uniformização da temperatura no material e, conseqüentemente, evita a ocorrência de *hotspots*, evitando degradação tanto da matriz carbonácea quanto dos possíveis grupos funcionais na superfície.

O segundo fator de maior influência na capacidade de adsorção foi a razão de impregnação, sendo a impregnação intermediária a melhor em termos de capacidade de adsorção. Este resultado é compatível com o trabalho de (Foo e Hameed, 2012), que avaliaram os efeitos de diversos parâmetros na produção de carvão ativado em micro-ondas utilizando cascas de coco como precursor visando adsorver azul de metileno. Segundo os autores, o aumento da razão de impregnação promove um aumento na área superficial e na formação de poros, causando efeito positivo na adsorção. Por outro lado, o excesso de agente ativador impregnado pode causar o alargamento de poros e destruição destes, ocorrendo diminuição da capacidade de adsorção do material. Além disso, uma vez que a interação molécula-micro-ondas é alterada pela polaridade ou constante dielétrica da molécula, o uso de um ativador polar (como o ácido nítrico) pode favorecer a maior rotação destas moléculas de ácido e, conseqüentemente, um maior aquecimento da amostra.

Por sua vez, o fator “tempo” foi o que menos influenciou na capacidade de adsorção dos carvões, influenciando positivamente na medida em que era aumentado. Este fato pode ter ocorrido pela pequena faixa de tempo utilizada no estudo. Como o equipamento funciona no sistema *on-off*, a incidência da potência máxima faz com que o material queime rapidamente. Com o material totalmente seco, em 3 minutos ocorria carbonização. Porém, acrescentando apenas 30 segundos, ocorria a queima e perda do material. Assim, optou-se por realizar a carbonização com o material ainda úmido justamente para poder aumentar um pouco a faixa de tempo no estudo.

Desta forma, a avaliação da influência do tempo foi prejudicada. O uso de um micro-ondas com sistema de potência controlado por temperatura poderia corrigir este fato e melhorar a análise deste fator na produção de carvões ativados.

Por fim, o estudo permitiu obter-se os valores dos níveis em cada fator que otimizam a produção de carvão visando uma maior adsorção de cádmio, sendo eles as maiores médias obtidas para cada fator de controle. Estes valores estão em negrito na Tabela II-8 e são mostrados também na Figura II-5, destacados por um círculo.

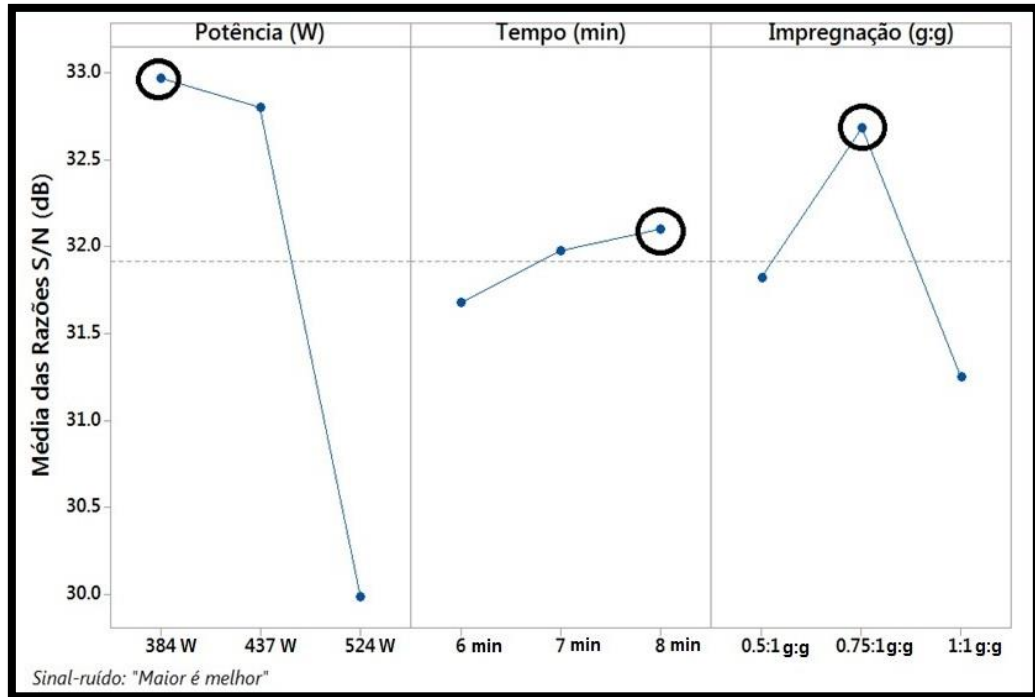


Figura II-5: Média das razões S/N e valores ótimos para carvões produzidos em micro-ondas.

Para validar o método, foi produzido o carvão ativado nas condições ótimas, ou seja:

- Potência: 384 W;
- Tempo: 8 minutos;
- Razão de impregnação: 0,75:1 .

Foi realizado um ensaio de adsorção de cádmio nas mesmas condições em que foram realizados os ensaios nos experimentos anteriores para o carvão ótimo. Realizando o ajuste pelo modelo de Langmuir, obteve-se o valor da capacidade máxima de adsorção do carvão ótimo, conforme Figura II-6.

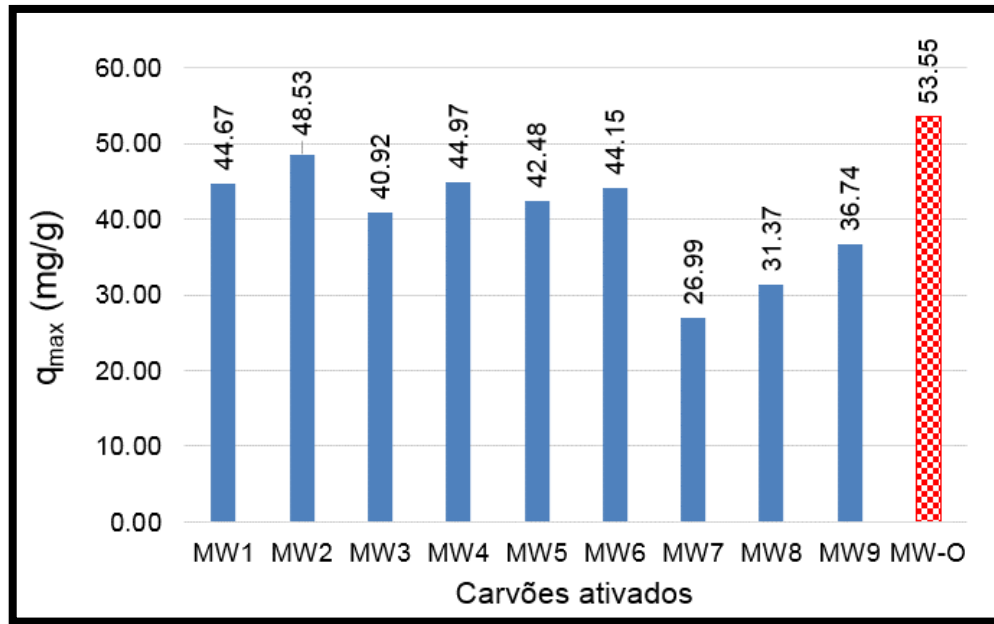


Figura II-6: Comparação do valor ótimo e demais para capacidade máxima de adsorção para carvões produzidos em micro-ondas.

O valor de capacidade máxima de adsorção encontrado para o carvão otimizado foi de 53,55 mg/g. O valor esperado, de acordo com o método de Taguchi, pode ser calculado pela equação (Foo e Hameed, 2012):

$$q_{max,ótimo} = (Potência_{nível1} - q_{max,médio}) + (Tempo_{nível3} - q_{max,médio}) + (Impregnação_{nível2} - q_{max,médio}) + q_{max,médio} \quad \text{Eq. II.7}$$

Onde $Potência_{nível1}$, $Tempo_{nível3}$ e $Impregnação_{nível2}$ são os valores de capacidade máxima de adsorção média para os níveis ótimos em cada um dos fatores. Estes valores constam na Tabela II-9.

Tabela II-9: Valores médios de capacidade máxima de adsorção para carvões produzidos em micro-ondas

Níveis	Fatores de controle		
	Capacidade máxima de adsorção (q_{max})		
	A	B	C
Nível 1	44,70	38,88	40,06
Nível 2	43,87	40,79	43,42
Nível 3	31,70	40,60	36,80
Delta	13,00	1,92	6,62
Rank	1	3	2

A=Fator Potência; B=Fator Tempo; C=Fator Razão de impregnação.

Substituindo estes e o valor da capacidade máxima de adsorção média, 40,09 mg/g, na Eq. II.7, encontra-se o valor esperado de capacidade máxima de adsorção otimizada:

$$q_{max,\acute{o}timo} = (44,70 - 40,09) + (40,60 - 40,09) + (43,42 - 40,09) + 40,09$$

$$q_{max,\acute{o}timo} = 48,54 \text{ mg/g}$$

Este valor é 9,36 % menor que o obtido experimentalmente, mas pode ser considerado satisfatório, uma vez que é grande a fonte de variabilidade do processo de produção do carvão e obtenção dos dados de adsorção, como a imprecisão na medida da potência do micro-ondas, imprecisão das próprias medidas devido a diluições para leitura no equipamento de Adsorção Atômica e até mesmo aos ajustes do modelo de Langmuir aos dados experimentais, uma vez que os patamares das isotermas (relacionados à capacidade máxima de adsorção) apresentaram um ou dois pontos no local.

Por fim, foi realizada análise de Variância (ANOVA) sobre os dados para avaliar e confirmar a importância de cada fator na capacidade de adsorção. A ANOVA é baseada nas equações (Montgomery *et al.*, 2004; Durán-Jiménez *et al.*, 2015):

$$SQ_T = \left[\sum_{i=1}^N Y_i^2 \right] - \frac{T^2}{N} \quad \text{Eq. II.8}$$

$$SQ_A = \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{Ai^2}{nAi} \right) \right] - \frac{T^2}{N} \quad \text{Eq. II.9}$$

$$\sigma_A = \frac{SQ_A}{v_A} \quad \text{Eq. II.10}$$

$$F - \text{valor} = \frac{\sigma_A}{\sigma_E} \quad \text{Eq. II.11}$$

Onde SQ_T é a soma do total dos quadrados, SQ_A é a soma dos quadrados do fator A, Y_i a variável resposta, T a soma de todas as observações, N o total de observações, n o número de níveis de cada fator, v_A o grau de liberdade do fator A (n-1), σ_a a variância do fator A, σ_a a variância do erro e F-valor um coeficiente relacionado ao nível de significância dos dados avaliados. Equações semelhantes foram utilizadas para todos os fatores. Na Tabela II-10 são apresentados os

resultados referentes à análise de variância para os carvões produzidos em micro-ondas.

Tabela II-10: Análise de variância para carvões produzidos em micro-ondas

Fatores	Graus de liberdade	SQ	Variância	F-valor	Contribuição
Potência	2	317,70	158,85	42,39	79,89%
Tempo	2	6,69	3,34	0,89	1,68 %
Impregnação	2	65,77	32,88	8,78	16,54 %
Erro	2	7,50	3,75		1,88 %
Total	8	397,65			100 %

SQ=Soma dos quadrados.

Pelos valores da variância, confirma-se a ordem de influência dos fatores como Potência > Impregnação > Tempo. Destaca-se a forte influência da potência em relação aos demais fatores, contribuindo para cerca de 80% de toda variação observada. Além disso, o fator tempo de radiação apresentou a menor influência em relação aos demais fatores, contribuindo aproximadamente de 2% apenas.

3.2 Carbonização e ativação em mufla

Na Tabela II-11 são mostrados os resultados de q_{max} obtidos experimentalmente, bem como as razões sinal-ruído “*maior é melhor*”, S/N_c , para cada réplica. As médias das razões sinal-ruído utilizadas para otimização, estão na Tabela II-12.

Tabela II-11: Aplicação do método de Taguch para carvões produzidos em mufla

Carvão	A	B	C	q _{max} (mg/g)	S/N (dB)
	Temp. (°C)	Razão de impregnação	Taxa de aquecimento (°C/min)		
MF 1	250	0,5	5	36,19	31,17
MF2	250	0,75	7	58,51	35,34
MF 3	250	1	9	61,08	35,72
MF 4	275	0,5	7	57,73	35,23
MF 5	275	0,75	9	65,98	36,39
MF 6	275	1	5	62,24	35,88
MF 7	300	0,5	9	58,58	35,36
MF 8	300	0,75	5	57,55	35,20
MF 9	300	1	7	66,13	36,41

Rendimento médio: 24,4 %, calculado por massa carvão / massa inicial precursor.
q_{max} = capacidade máxima de adsorção em monocamada; S/N=razão sinal-ruído "maior é melhor".

Tabela II-12: Tabela de resposta para média das razões S/N para carvões produzidos em mufla

Níveis	Fatores de controle		
	Média das razões sinal-ruído (S/N)		
	A	B	C
Nível 1	34,08	33,92	34,08
Nível 2	35,83*	35,64	35,66
Nível 3	35,65	36,00*	35,82*
Delta	1,75	2,08	1,74
Rank	2	1	3

*Níveis ótimos para os fatores de controle. A=Fator Temperatura; B=Fator Razão de impregnação; C=Fator Taxa de aquecimento.

O fator "Razão de impregnação" foi o que apresentou maior influência na variável resposta "capacidade máxima de adsorção de cádmio em monocamada", conforme *Rank* na Tabela II-12. Conforme descrito anteriormente, a razão de impregnação tem influência direta na formação de poros e grupos funcionais do material adsorvente, e um excesso pode prejudicar a matriz carbonácea. Como o processo de carbonização em mufla é lento em comparação com o processo em

micro-ondas, o aumento da razão de impregnação aparentemente não levou à destruição da matriz e poros, já que a capacidade de adsorção do carvão aumentou.

Normalmente, a temperatura tem maior efeito sobre as características adsorptivas do carvão em relação à razão de impregnação (Auta e Hameed, 2011; Chen *et al.*, 2011; Angin *et al.*, 2013). Entretanto, utilizou-se como agente ativador uma substância oxidante forte, o que facilita a hidrólise da matriz lignocelulósica antes da carbonização. Também por este motivo, a temperatura foi avaliada em uma faixa pequena, o que pode ter contribuído para que este fator influenciasse na capacidade de adsorção em menor proporção quando comparado à razão de impregnação.

O aumento da temperatura de 250°C para 275°C favoreceu a capacidade de adsorção dos carvões, o que pode estar ligado à maior taxa de reação dos carbonos da matriz carbonácea com o agente ativador e a maior liberação de voláteis (Ahmed, 2016). Acima destes valores, houve influência negativa na capacidade de adsorção dos carvões, o que pode ser devido à queima de parte do material.

Por fim, a taxa de aquecimento foi a que apresentou menor influência na capacidade de adsorção dos carvões, afetando positivamente a capacidade de adsorção dos carvões quando foi aumentada. Em taxas menores, o material apresenta uma carbonização uniforme. Entretanto, o tempo de residência aumenta, o que pode causar queima e destruição de grupos funcionais e poros. As taxas (ou rampas) de aquecimento foram relativamente baixas e, portanto, aparentemente suficientes para manter a amostra em uma temperatura uniforme. Por outro lado, o tempo de residência entre um carvão preparado a 5°C/min e 9°C/min é de 60 minutos e 33,3 minutos, respectivamente, considerando a temperatura final de 300°C.

Na Figura II-7 são mostrados os resultados apresentados na Tabela II-12, com destaque para os níveis de cada fator que otimizam a produção do carvão ativado.

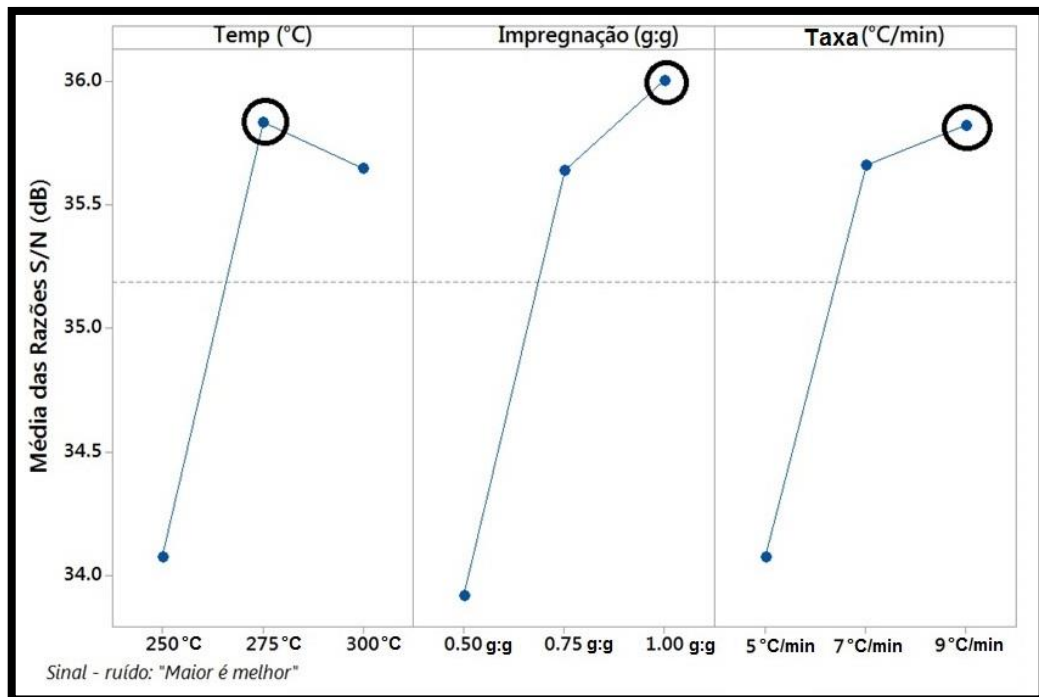


Figura II-7: Média das razões S/N e valores ótimos para carvões produzidos em mufla.

Para validação dos dados, foi produzido o carvão ativado em mufla nas seguintes condições:

- Temperatura: 275 °C;
- Taxa de aquecimento: 9 °C/minuto;
- Razão de impregnação: 1 g: 1 g;
- Tempo de residência após alcançar a temperatura final: 40 min.

Após ensaios de adsorção de cádmio nas mesmas condições utilizadas até então, obteve-se o valor experimental da capacidade máxima de adsorção por meio do ajuste do modelo de Langmuir, conforme Figura II-8.

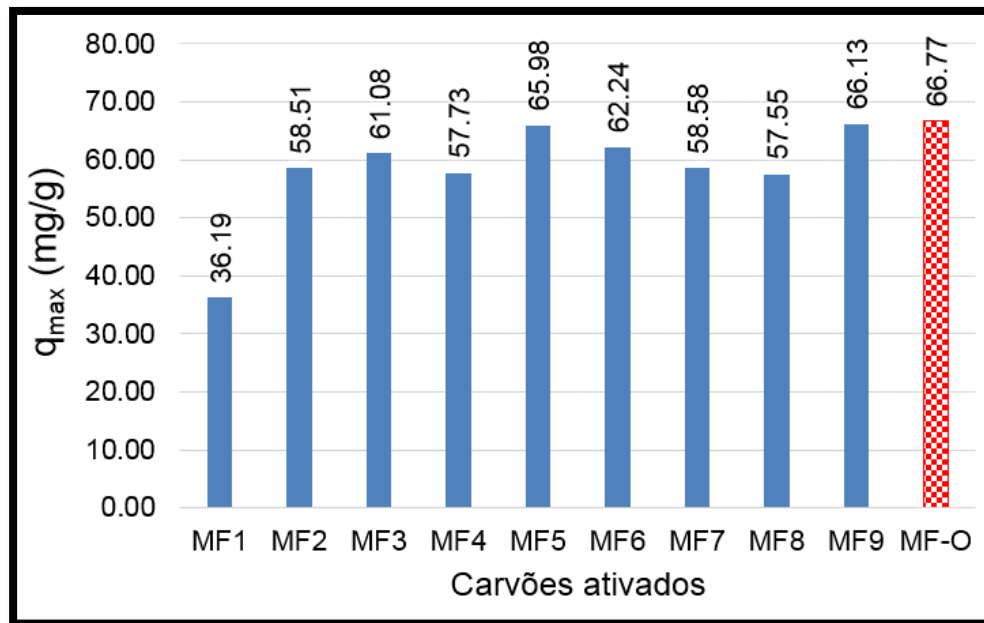


Figura II-8: Comparação do valor ótimo e demais para capacidade máxima de adsorção pelos carvões produzidos em mufla.

O valor esperado de capacidade máxima de adsorção, de acordo com o método de Taguchi, pode ser calculado por (Foo e Hameed, 2012):

$$q_{max,\acute{o}timo} = (Temperatura_{n\acute{ı}vel2} - q_{max,m\acute{e}dio}) + (Taxa_{n\acute{ı}vel3} - q_{max,m\acute{e}dio}) + (Impregna\c{c}\tilde{a}o_{n\acute{ı}vel3} - q_{max,m\acute{e}dio}) + q_{max,m\acute{e}dio} \quad \text{Eq. II.12}$$

Onde $Temperatura_{n\acute{ı}vel2}$, $Taxa_{n\acute{ı}vel3}$ e $Impregna\c{c}\tilde{a}o_{n\acute{ı}vel3}$ s\~ao os valores de capacidade m\~axima de adsor\c{c}\tilde{a}o m\acute{e}dia para os n\acute{ı}veis \acute{o}timos em cada um dos fatores. Estes valores constam na Tabela II-13.

Tabela II-13: Valores m\acute{e}dios de capacidade de adsor\c{c}\tilde{a}o para carv\~oes produzidos em mufla

N\acute{ı}veis	Fatores de controle		
	M\acute{e}dia das raz\~oes sinal-ru\~ido (S/N)		
	A	B	C
N\acute{ı}vel 1	51,93	50,84	51,99
N\acute{ı}vel 2	61,99	60,68	60,79
N\acute{ı}vel 3	60,71	63,15	61,88
Delta	10,06	12,31	9,89
Rank	2	1	3

A=Fator Temperatura; B=Fator Raz\~ao de impregna\c{c}\tilde{a}o; C=Fator Taxa de aquecimento.

Substituindo estes e o valor da capacidade máxima de adsorção média, 58,22 mg/g, na Eq. II.12, encontra-se o valor esperado de capacidade máxima de adsorção otimizada:

$$q_{max,ótimo} = (61,99 - 58,22) + (63,15 - 58,22) + (61,88 - 58,22) + 58,22$$

$$q_{max,ótimo} = 70,58 \text{ mg/g}$$

Este valor é 5,71% maior que o valor obtido experimentalmente. Pelos mesmos motivos citados anteriormente, o resultado pode ser considerado satisfatório, apresentando um erro relativamente baixo, semelhante ao encontrado por (Foo e Hameed, 2012).

Por fim, na Tabela II-14 é apresentada a análise de variância dos dados.

Tabela II-14: Análise de variância para carvões produzidos em mufla

Fatores	Graus de liberdade	SQ	Variância	F-valor	Contribuição
Temperatura	2	180,58	90,29	8,32	28,52%
Impregnação	2	254,65	127,33	11,73	40,21%
Taxa de Aquec.	2	176,31	88,16	8,12	27,84 %
Erro	2	21,71	10,86		3,43 %
Total	8	633,25			100 %

SQ: Soma dos quadrados

Os resultados confirmam a ordem de influência dos fatores apresentada pelo método de Taguchi, sendo eles Razão de impregnação > Temperatura > Taxa de aquecimento, sendo a influência dos fatores Taxa de aquecimento e Temperatura semelhantes.

3.2 Carbonização em mufla e ativação em micro-ondas

Na Tabela II-15 são mostrados os resultados para q_{max} obtidos experimentalmente para cada réplica, bem como as razões S/N “*maior é melhor*” calculadas por meio da equação II.6. As médias das razões S/N, utilizadas para otimização, constam na Tabela II-16.

Tabela II-15: Aplicação do método de Taguchi em carvões produzidos em mufla + micro-ondas

Carvão	A	B	C	q _{max} (mg/g)	S/N (dB)
	Temp. (°C)	Razão de impregnação	Taxa de aquecimento (°C/min)		
MFW1	250	0,5	5	19,56	25,83
MFW2	250	0,75	7	23,23	27,32
MFW3	250	1	9	25,35	28,08
MFW4	275	0,5	7	21,57	26,68
MFW5	275	0,75	9	28,24	29,02
MFW6	275	1	5	18,24	25,22
MFW7	300	0,5	9	22,63	27,09
MFW8	300	0,75	5	26,84	28,58
MFW9	300	1	7	29,74	29,47

Rendimento médio: 28,7 %, calculado por massa carvão / massa inicial precursor.

q_{max} = capacidade máxima de adsorção em monocamada; S/N=razão sinal-ruído “maior é melhor”.

Tabela II-16: Tabela de resposta para média das razões S/N para carvões produzidos em mufla + micro-ondas

Níveis	Fatores de controle		
	Média das razões sinal-ruído (S/N)		
	A	B	C
Nível 1	27,08	26,53	26,54
Nível 2	26,97	28,31*	27,82
Nível 3	28,38*	27,59	28,06*
Delta	1,41	1,77	1,52
Rank	3	1	1

*Níveis ótimos para os fatores de controle. A= Fator Temperatura; B=Fator Razão de impregnação; C= Fator Taxa de aquecimento.

Assim como ocorreu na produção dos carvões em mufla, o fator “Razão de impregnação” apresentou maior influência na capacidade de adsorção de cádmio pelos carvões produzidos, apresentando o comportamento semelhante ao dos carvões produzidos em micro-ondas em termos de otimização.

Por outro lado, a temperatura foi o fator que menos influenciou na variável resposta. Este fato pode ser explicado devido à resistência das cascas ao aquecimento, já que estas foram pré-carbonizadas antes da ativação. A temperatura de 300°C apresentou melhores resultados em relação às demais.

A taxa de aquecimento influenciou de forma mediana na produção dos carvões, sendo 9°C/min a taxa de aquecimento que apresentou melhores resultado, semelhante ao que ocorreu no carvão produzido em mufla.

Na Figura II-9 é apresentado o comportamento descrito acima bem como os pontos utilizados para otimização do carvão ativado para fins de adsorção de cádmio.

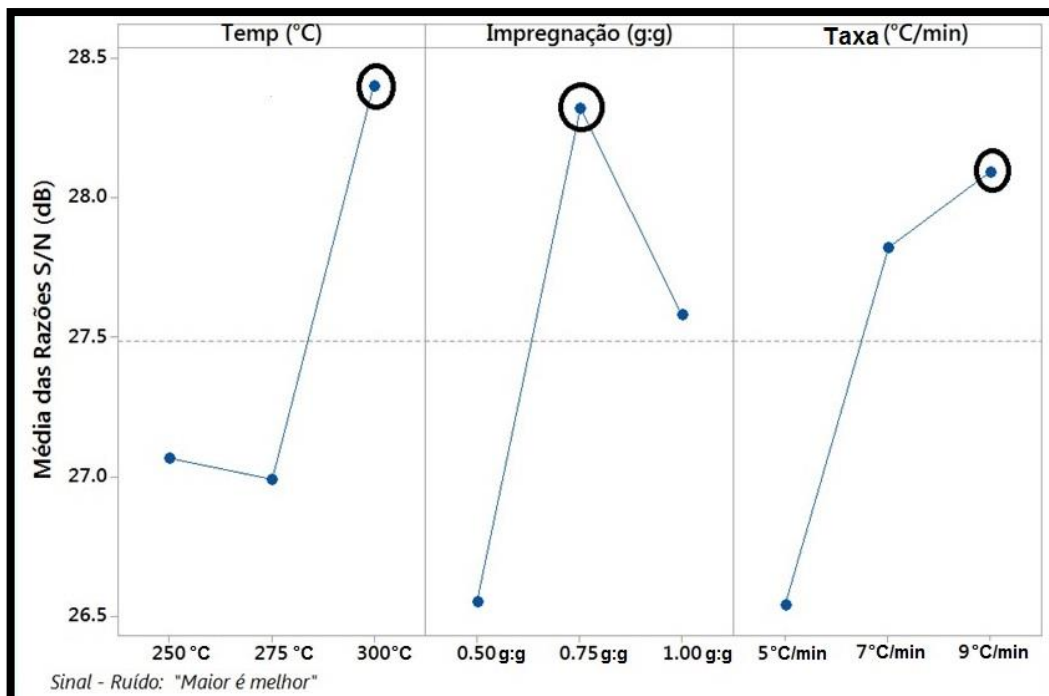


Figura II-9: Média das razões S/N e valores ótimos para carvões produzidos em mufla + micro-ondas.

Para validação do método, foi produzido o carvão ativado nas seguintes condições:

- Temperatura: 300°C;
- Taxa de aquecimento: 9°C / min;
- Razão de impregnação: 0,75 g: 1 g;
- Tempo de residência após alcançar temperatura final: 40 min;
- Tempo de radiação micro-ondas: 2 minutos (384 W).

Na Figura II-10 é mostrada a capacidade de adsorção de cádmio em monocamada do carvão otimizado frente aos demais.

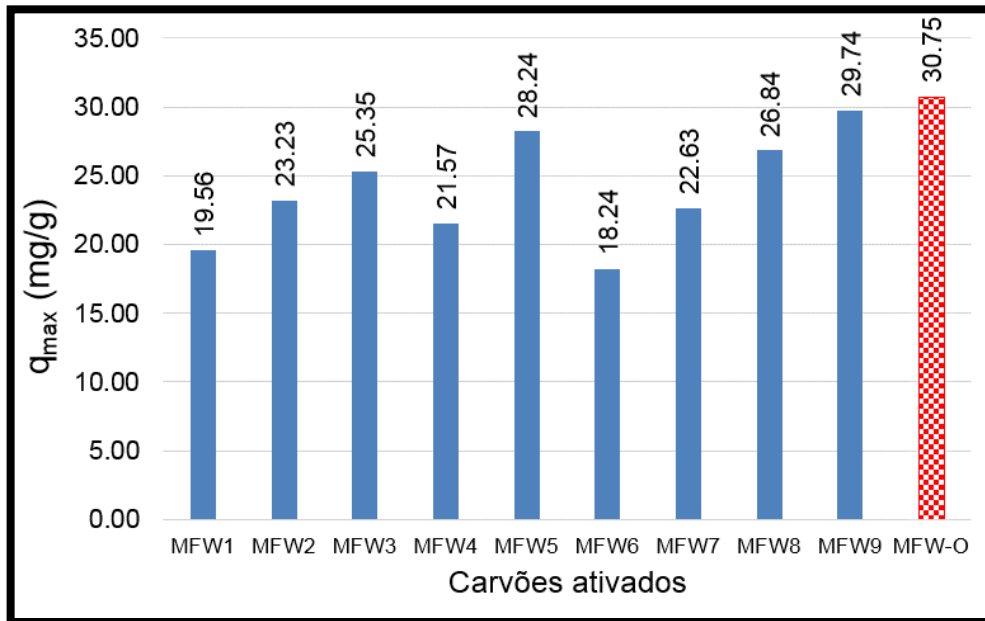


Figura II-10: Comparação do valor ótimo e demais para capacidade máxima de adsorção pelos carvões produzidos em mufla + micro-ondas.

O valor esperado de capacidade máxima de adsorção, de acordo com o método de Taguchi, pode ser calculado por (Foo e Hameed, 2012):

$$q_{max,ótimo} = (Temperatura_{nível3} - q_{max,médio}) + (Taxa_{nível3} - q_{max,médio}) + (Impregnação_{nível2} - q_{max,médio}) + q_{max,médio} \quad \text{Eq. II.13}$$

Onde $Temperatura_{nível3}$, $Taxa_{nível3}$ e $Impregnação_{nível2}$ são os valores de capacidade máxima de adsorção média para os níveis ótimos em cada um dos fatores. Estes valores constam na Tabela II-17.

Tabela II-17: Valores médios de capacidade de adsorção dos carvões produzidos em mufla + micro-ondas.

Níveis	Fatores de controle		
	Média das razões sinal-ruído (S/N)		
	A	B	C
Nível 1	22,72	21,26	21,55
Nível 2	22,69	26,10	24,85
Nível 3	26,41	24,45	25,41
Delta	3,72	4,85	3,86
Rank	3	1	2

A= Fator Temperatura; B=Fator Razão de impregnação; C= Fator Taxa de aquecimento.

Substituindo estes e o valor da capacidade máxima de adsorção média, 23,94 mg/g, na Eq. II.13, encontra-se o valor esperado de capacidade máxima de adsorção otimizada:

$$q_{max,ótimo} = (26,41 - 23,94) + (26,10 - 23,94) + (25,41 - 23,94) + 23,94$$

$$q_{max,ótimo} = 30,04 \text{ mg/g}$$

Este valor é 2,31% menor que o valor obtido experimentalmente, resultado bem satisfatório pelos mesmos motivos citados anteriormente.

Por fim, a Tabela II-18 mostra a análise de variância dos dados.

Tabela II-18: Análise de variância para carvões produzidos em mufla + micro-ondas

Fatores	Graus de liberdade	SQ	Variância	F-valor	Contribuição
Temperatura	2	27,45	13,73	0,86	22,49 %
Impregnação	2	36,45	18,22	1,14	29,87 %
Taxa de aquec.	2	26,09	13,04	0,81	21,38 %
Erro	2	32,04	16,02		26,26 %
Total	8	144,03			100 %

SQ: Soma dos quadrados.

A análise de variância confirma a razão de impregnação como fator de maior influência na variável resposta. Entretanto, não confirma o fator Taxa de aquecimento como de maior influência frente à temperatura. Desta forma, seria necessário realizar um número maior de experimentos para validação pelo método

da análise de variância, ainda que o valor obtido experimentalmente seja praticamente o mesmo previsto pelo método de Taguchi.

4 Conclusões

O método de Taguchi foi eficiente para avaliar a produção de carvões ativados visando adsorção de cádmio, ainda que o processo como um todo esteja sujeito a diversas interferências. Foi possível produzir carvões otimizados com valores experimentais de capacidade máxima de adsorção razoavelmente próximos aos esperados pelo método.

O carvão otimizado com maior capacidade de adsorção nas condições apresentadas foi o produzido via forno Mufla, $q_{max}= 66,77$ mg/g, contra 53,55 mg/g para o carvão produzido em micro-ondas e 30,75 mg/g para o carvão produzido de forma combinada em mufla e micro-ondas.

O fator que mais influenciou na variável resposta “capacidade máxima de adsorção de cádmio em monocamada” foi a Potência, no caso do carvão produzido em micro-ondas e a Razão de Impregnação no caso dos carvões produzidos em mufla e de forma combinada mufla e micro-ondas.

Estes carvões, nomeados de MW, MF e MFW para os carvões otimizados produzidos em micro-ondas, mufla e combinação micro-ondas-mufla respectivamente, foram utilizados em ensaios de adsorção mais detalhados e caracterizações, conforme capítulos seguintes.

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

1 Introdução

Neste capítulo são apresentadas as características físico-químicas dos carvões ativados otimizados produzidos. Para isto, utilizou-se de métodos instrumentais e por via umida, onde foi possível avaliar diferenças causadas pelos diferentes tratamentos térmicos utilizados.

2 Materiais e metodologia

2.1 Reagentes e equipamentos

Os principais reagentes utilizados nesta parte do trabalho foram:

- Ácido Clorídrico 37% P.A. (Synth);
- Azul de Metileno P.A. (Synth);
- Brometo de potássio P.A. (Synth);
- Carbonato de sódio P.A. (Synth);
- Iodato de potássio P.A. (Synth);
- Iodeto de potássio P.A. (Synth);
- Amido Solúvel P.A. (Synth);
- Iodo P.A. (Sigma-Aldrich);
- Hidróxido de sódio em micropérolas P.A. (Neon);
- Tiosulfato de sódio P.A. (Synth).

Os principais equipamentos utilizados nesta parte do trabalho foram:

- Analisador térmico (Shimadzu, modelo TGA-51);
- Analisador elementar CHN/S (Perkin-Elmer, 2400 series II);
- Balança Analítica (Marte, modelo AM220);
- Espectrofotômetro IV com transformada de Fourier (Shimadzu, modelo IRAFFINITY-1);
- Espectrofotômetro UV-Vis (Spectrumlab, modelo Gold S53);
- Difratorômetro de Raios X (Panalytical Philips, modelo Empyrean);
- Estufa Convectiva (Nova ética, modelo 420);
- Mesa agitadora (Nova ética, modelo 109);
- pHmetro digital (Phtek, modelo PHS-3B);
- Vidrarias diversas.

2.2 Caracterização dos adsorventes

2.2.1 Espectroscopia na região do IV por Transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas as análises dos carvões ativados otimizados produzidos (MW, MF e MFW) e do precursor (casca de café).

Para obtenção dos espectros, utilizou-se um espectrofotômetro FTIR (Shimadzu, modelo IRAFFINITY-1) com acessório de amostragem da Shimadzu (DRS8000A), configurado em 64 scans, resolução de 4 cm^{-1} e faixa de leitura entre 400-4000 cm^{-1} .

A diluição da amostra foi realizada em KBr na proporção de 5% em massa de amostra. O KBr foi seco previamente em estufa convectiva a 150°C por 4 horas.

2.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas dos carvões e do precursor foram realizadas em Analisador térmico Shimadzu (modelo TGA-51), em atmosfera oxidante (ar sintético) e inerte (nitrogênio). As curvas foram obtidas pela análise de aproximadamente 20 mg de material em cadinhos de alumínio, vazão de gás de 100

mLmin⁻¹, na faixa de temperatura entre 25 e 600°C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

2.2.4 Análise Elementar (CHN)

As análises dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em analisador elementar CHN/S Perkin-Elmer (2400 series II). Cerca de 2,5 mg de amostra foi pesada em cápsulas de estanho e queimadas sob temperatura próxima à 1000°C por 600 segundos, sob fluxo de gás hélio. A análise simultânea foi realizada em duplicata e em comparação com curva de calibração preparada com padrões de alta pureza.

2.2.5 pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})

Foi utilizada metodologia “*Drift*” para avaliar o pH no ponto de carga zero (Newcombe *et al.*, 1993; Rivera-Utrilla *et al.*, 2001; Faria *et al.*, 2004; Prahas *et al.*, 2008). Para isto, foram preparadas soluções de NaCl na concentração de 0,01 mol/L na faixa de pH de 2 a 11. O pH das soluções foi ajustado com HCl e NaOH na concentração de 0,1 mol/L.

A proporção mássica indicada pelo método é de 150 mg para cada 50 mL de solução. Mantida a proporção do método, pesou-se 60 mg de carvão ativado e adicionou-se aos carvões 20 mL de cada solução. Após 48 horas, mediu-se o pH final das soluções e plotou-se o gráfico de ΔpH versus pH_{final}. O pH_{pcz} é o ponto em que a curva cruza o eixo do pH_{final}, ou seja, em $\Delta\text{pH} = 0$. O experimento foi realizado em triplicata para todos os pontos.

2.2.6 Química de superfície pelo método de Boehm

As caracterizações funcionais das superfícies dos carvões foram realizadas pelo método de Boehm (Boehm, 1994) em conjunto com o método proposto por Kim e colaboradores (Kim *et al.*, 2012) para titulação.

Para isto, foram preparadas soluções de NaHCO_3 (0,1 mol/L), NaOH (0,1 mol/L), Na_2CO_3 (0,05 mol/L) e HCl (0,01 mol/L¹). A solução de NaOH foi padronizada pela titulação de massas conhecidas de biftalato de potássio. A solução de HCl foi padronizada pela titulação com o NaOH padronizado.

Para avaliar a reprodutibilidade do método, os experimentos foram realizados em triplicata com massas distintas: 30, 40 e 50 mg. O volume de todas as soluções utilizado foi de 30 mL para cada réplica. As amostras permaneceram sob agitação com os carvões por 48 horas a 25°C e 150 rpm de rotação (Kim *et al.*, 2012). Ao final, a suspensão foi filtrada e 20 mL da solução resultante foram titulados com hidróxido de sódio (no caso das suspensões com ácido) ou ácido clorídrico (no caso das demais bases). O mesmo ocorreu com os brancos correspondentes. A titulação foi realizada manualmente e com o auxílio de um pHmetro digital. Com os valores de pH em função do volume de titulante e das concentrações de cada titulante, utilizou-se programa de simulação desenvolvido no excel² para cálculo dos pontos de inflexão.

Por fim, o número de sítios em cada carvão foi calculado por meio das seguintes equações:

$$n_{\text{carboxílicos}} = \frac{C_{\text{HCl}}(V_{\text{HCl,pré NaHCO}_3} - V_{\text{HCl,pós NaHCO}_3})}{m} \quad \text{Eq. III.1}$$

$$n_{\text{Lactônicos}} = \frac{C_{\text{HCl}}(V_{\text{HCl,pré Na}_2\text{CO}_3} - V_{\text{HCl,pós Na}_2\text{CO}_3})}{m} - n_{\text{carboxílicos}} \quad \text{Eq. III.2}$$

$$n_{\text{Fenólicos}} = \frac{C_{\text{HCl}}(V_{\text{HCl,pré NaOH}} - V_{\text{HCl,pós NaOH}})}{m} - n_{\text{carboxílicos}} - n_{\text{Lactônicos}} \quad \text{Eq. III.3}$$

$$n_{\text{Básicos}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_{\text{NaOH,pré HCl}} - V_{\text{NaOH,pós HCl}})}{m} \quad \text{Eq. III.4}$$

Onde C_{HCl} é a concentração do HCl titulante (meq/L); $V_{\text{HCl,pré } i}$ e $V_{\text{HCl,pós } i}$ o volume de titulante gasto em cada tipo de base “i” (L) pré (branco) e pós 48 horas de reação respectivamente ; m a massa de carvão utilizada (g); C_{NaOH} a concentração de NaOH titulante (meq/L); $V_{\text{NaOH,pré HCl}}$ e $V_{\text{NaOH,pós HCl}}$ o volume de NaOH gasto na titulação do HCl pré (branco) e pós 48 horas de reação respectivamente (L) e n_i a concentração do sítio “i” na amostra (meq/g).

¹ O método sugere a utilização de HCl na concentração 0,1 mol/L. Entretanto, optou-se por utilizar uma solução mais diluída para aumentar a precisão durante a titulação em bureta.

² Curtipot (1992-2016). Planilha desenvolvida pelo Prof. Dr. Ivano G.R.Gutz, Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Disponível em: < <http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot.html>>.

2.2.7 Estimativa de área superficial

As estimativas de área superficial foram realizadas por meio da equação I.26 do capítulo I, ou seja:

$$S = \frac{N_{mol} * A * n * 10^{-20}}{M} \quad \text{Eq. I.26}$$

Onde N_{mol} é o número de avogrado ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); A a área ocupada por uma molécula de azul de metileno ou iodo (m^2); n a quantidade adsorvida de iodo ou azul de metileno (mg g^{-1}); M a massa molar de iodo ou azul de metileno (g mol^{-1}) e S a área superficial específica (m^2g^{-1}) (Kaewprasit *et al.*, 1998; Bestani *et al.*, 2008).

Utilizou-se a metodologia proposta por (Nunes e Guerreiro, 2011) para determinação da quantidade adsorvida de azul de metileno ou capacidade máxima de adsorção n da equação I.26. Para isto, 10 mg de carvão ativado foram colocados em contato com 10 mL de soluções de azul de metileno em diferentes concentrações (10, 20, 40, 80, 150 e 300 mg/L) por 24 horas a 25°C e 150 rpm. Após o tempo determinado, o sobrenadante foi analisado por espectrofotômetro UV-Vis (Spectrumbiolab, modelo Gols S53). A quantidade adsorvida de azul de metileno foi calculada pela relação:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. III.5}$$

Onde C_0 é a concentração inicial da solução (mg/L); C_e a concentração no equilíbrio (mg/L); V o volume de solução (L); m a massa de adsorvente (g) e q_{eq} a concentração de azul de metileno no equilíbrio (mg/g).

Os dados foram plotados em uma curva q_{eq} versus C_e e ajustados conforme o modelo de Langmuir (Eq. I.13) por regressão não linear para obtenção do q_{max} (mg/g), utilizado na equação I.26 como “n”.

Por sua vez, o número de Iodo foi determinado conforme método ASTM D4607-94 (ASTM, 2006). Segundo o método, o número de iodo é a quantidade adsorvida de iodo por grama de carvão quando a concentração do filtrado é 0,02 N ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$). De forma resumida, foram preparadas soluções de ácido clorídrico 5% m/m, tiosulfato de sódio 0,100 N, iodo 0,100 N, iodeto de potássio 0,1 N e amido. A padronização das soluções foi realizada conforme instruções do método.

Três massas diferentes de carvão ativado previamente secas foram pesadas e transferidas para Erlenmeyers de 250 mL. A estes foram adicionados 5 mL da solução de ácido clorídrico 5%. A solução foi levada ao aquecimento e mantida em

ebulição por 30 segundos. Então, 25 mL da solução padrão de iodo foram adicionados em cada frasco e estes foram fechados e agitados vigorosamente por 30 segundos. A mistura foi imediatamente filtrada e os primeiros 10 mL do filtrado foram descartados. Titulou-se 10 mL do filtrado utilizando a solução de tiosulfato de sódio padronizada, utilizando solução de amido como indicador.

Por fim, as quantidades adsorvidas de iodo foram plotadas em função da concentração do filtrado. Por meio de ajuste linear, determinou-se então o valor do número de Iodo correspondente ao valor de concentração de filtrado 0,02 N. Os valores de quantidade adsorvida (X/M) e concentração do resíduo C foram calculados conforme as equações:

$$\frac{X}{M} = \frac{\left\{ (N_1 \cdot 126,93 V_1) - \left[\frac{(V_1 + V_{HCl})}{V_F} \right] (N_{tios.} \cdot 126,93) V_{tios.} \right\}}{m} \quad \text{Eq.III.6}$$

$$C = N_{tios.} V_{tios.} \quad \text{Eq. III.7}$$

Onde N_1 é a normalidade da solução padrão de iodo, V_1 o volume da solução de iodo adicionada, V_{HCl} o volume de HCl 5% adicionado, V_F o volume de filtrado utilizado na titulação, $N_{tios.}$ a normalidade da solução de tiosulfato de sódio padronizada, $V_{tios.}$ o volume de titulante gasto e m a massa de carvão ativado.

Obs: A massa de carvão utilizada deveria estar em uma faixa tal que X/M estivesse na faixa entre 0,008 e 0,04 N. Para isto, foram realizados testes preliminares por tentativa e erro até que a faixa de concentração do resíduo estivesse dentro do valor indicado pelo método.

2.2.8 Difração de raios-x (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em Difratorômetro de Raios-X Panalytical Philips (modelo Empryan) configurado com ângulo de varredura entre 5 e 70° (2θ) com passo de 0,50 e fonte de radiação de Cu ($\lambda_{\alpha 1} = 1,54060 \text{ \AA}$). Os resultados foram plotados em gráfico “*intensidade versus 2θ*” para interpretação.

3 Resultados e discussão

3.1 Espectroscopia na região do IV por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura III-1 são apresentados os espectros para os carvões ativados e o precursor, com destaque para os principais estiramentos relacionados à grupos funcionais.

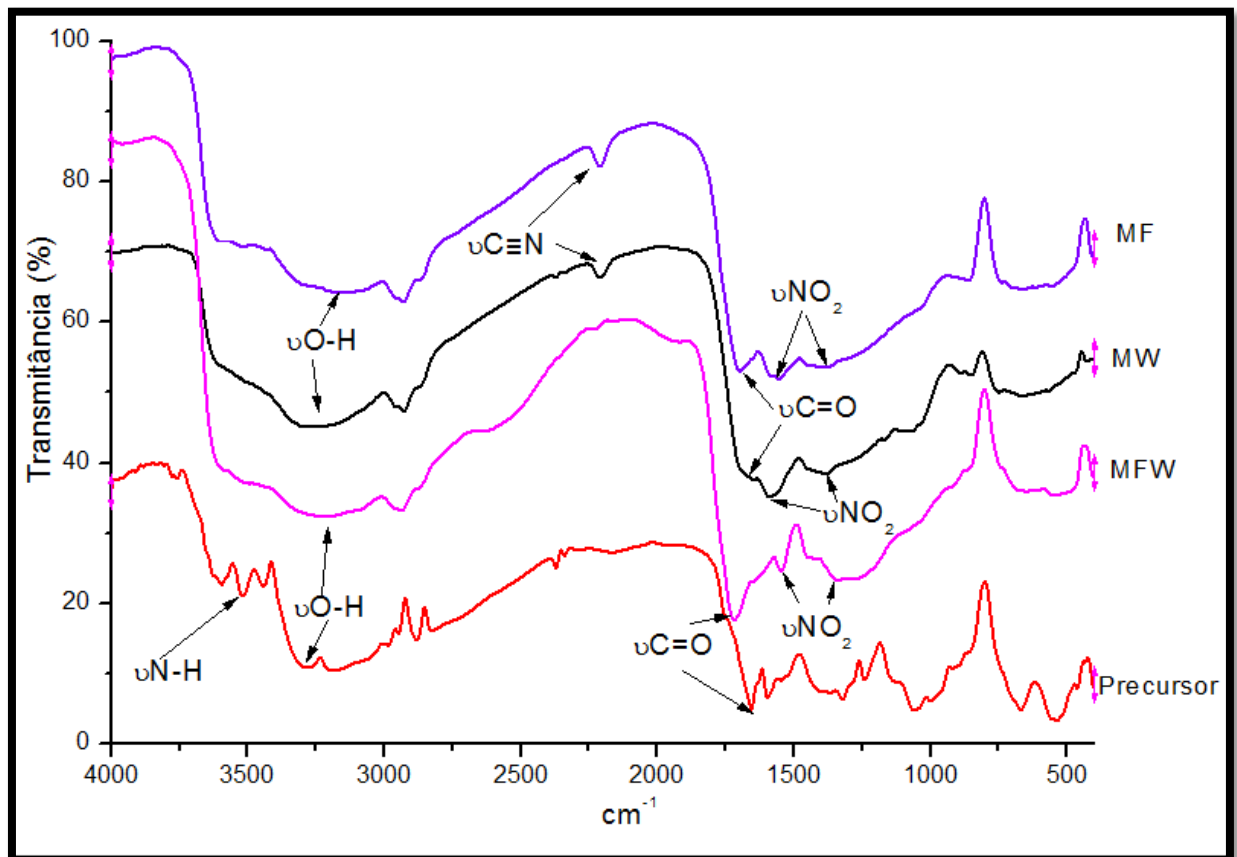


Figura III-1: Espectro IV com destaque para os principais estiramentos nos carvões produzidos em Micro-ondas (MW), Mufla (MF), Carbonizado em mufla e ativado em micro-ondas (MFW) bem como o precursor.

É possível notar o desaparecimento de diversas bandas de absorção nos carvões em relação ao precursor, o que é devido ao processo de carbonização. Os espectros apresentam uma banda em aproximadamente 3200 cm^{-1} característica de estiramento O-H, em conjunto com a bandas entre $1660\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ características

de carbonila (C=O)(Lopes e Fascio, 2004). Sendo assim, é possível confirmar a presença de grupos carboxílicos na superfície do carvão, principalmente no carvão MFW, que apresentou forte absorção nesta região. A absorção em 3200 cm^{-1} pode ser considerada referente também a hidroxila de grupos fenólicos e lactonas (Ribeiro *et al.*, 2015).

O aparecimento de bandas entre $1570\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ e $1380\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ simultaneamente são características da presença de grupos nitro (NO_2), que podem ser encontradas nos três carvões mas não aparecem no precursor. Isto é coerente, uma vez que foi realizado a ativação com ácido nítrico, o que pode inserir grupos nitro na superfície do carvão (Lopes e Fascio, 2004; Ribeiro *et al.*, 2015).

Ainda, é possível observar no precursor banda entre $3500\text{-}3070$, característica de estiramento de grupos N-H de amidas secundárias. Já o estiramento entre $2260\text{-}2220\text{ cm}^{-1}$, característico de grupos Nitrila, são encontrados apenas nos carvões MW e MF (Lopes e Fascio, 2004). Na Tabela III-1 são apresentadas as atribuições de picos descritas anteriormente.

Tabela III-1: Atribuição dos principais picos do espectro de infravermelho.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3500	$\nu(\text{N-H})$
3219, 3292, 3241, 3168	$\nu(\text{O-H})$
2213, 2205	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1658, 1680, 1709, 1717	$\nu(\text{C=O})$
1563 e 1388, 1585 e 1381, 1542 e 1352	$\nu(\text{NO}_2)$

Normalmente, a carbonização em microondas pode levar à remoção de uma quantidade maior de grupos ácidos em relação à carbonização em forno convencional (Oliveira e Franca, 2011; Hoseinzadeh Hesas *et al.*, 2013). Entretanto, os carvões MF e MW apresentam as mesmas características no espectro de infravermelho. Isto pode ter ocorrido devido a dois fatores: o fato de a carbonização em mufla ser realizada em baixas taxas de aquecimento, o que favorece a uniformização da temperatura; e devido a todos os carvões terem sofrido ativação química, o que de certo modo pode ter compensado a inserção de grupos ácidos no carvão produzido em micro-ondas.

Já em relação ao carvão produzido em mufla e micro-ondas (MFW) é possível observar a falta da banda relativa ao grupo nitrila, o que pode ter ocorrido devido à carbonização mais severa gerada pelos dois tratamentos térmicos em conjunto.

3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura III-2 são apresentadas as curvas termogravimétricas para o precursor e os carvões ativados em atmosfera inerte. É possível observar que o carvão ativado MF apresenta maior estabilidade térmica em relação aos demais, seguido pelo carvão MW e MFW. A quantidade de grupos funcionais pode ser relacionada à maior geração de produtos voláteis e, conseqüentemente, à menor estabilidade térmica em carvões ativados (Gorgulho *et al.*, 2008; Ribeiro *et al.*, 2015). Desta forma, os resultados indicam uma maior quantidade de voláteis no carvão MFW em relação aos demais, sugerindo a uma maior quantidade de grupos funcionais em relação a estes. Entretanto, a quantidade de carbono parece estar também correlacionada à estabilidade, visto que a análise CHN indicou uma quantidade de carbono maior para o MF (57,11%), seguido por MW (53,64%) e MFW (51,57 %).

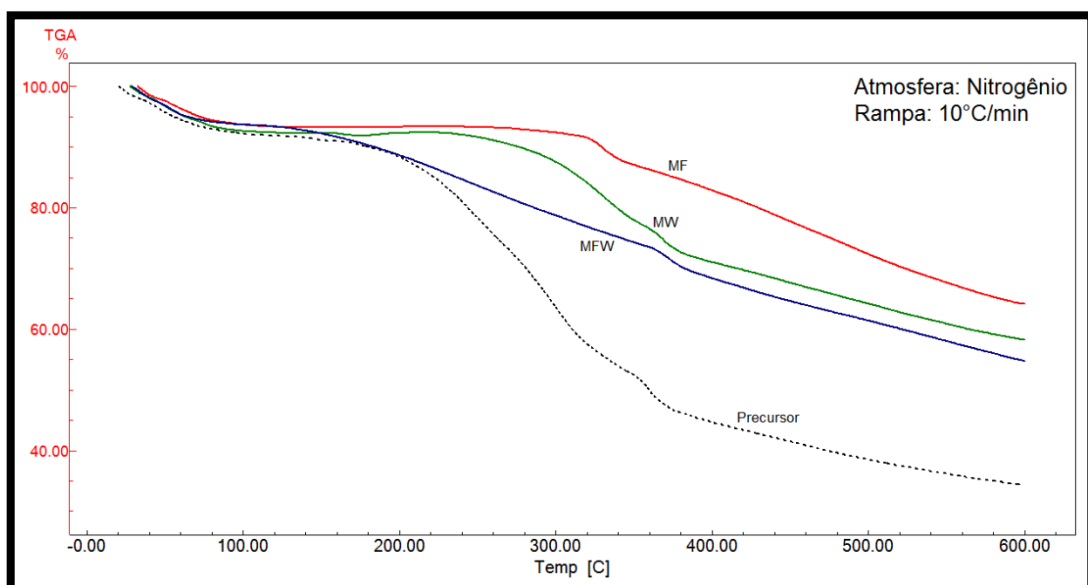


Figura III-2: Análise termogravimétrica em atmosfera inerte (N₂) para carvões produzidos em Micro-ondas (MW), Mufla (MF), Carbonizado em mufla e ativado em micro-ondas (MFW) e precursor.

Nas Figura III-3 a Figura III-12 são apresentados os detalhamento das curvas apresentadas anteriormente.

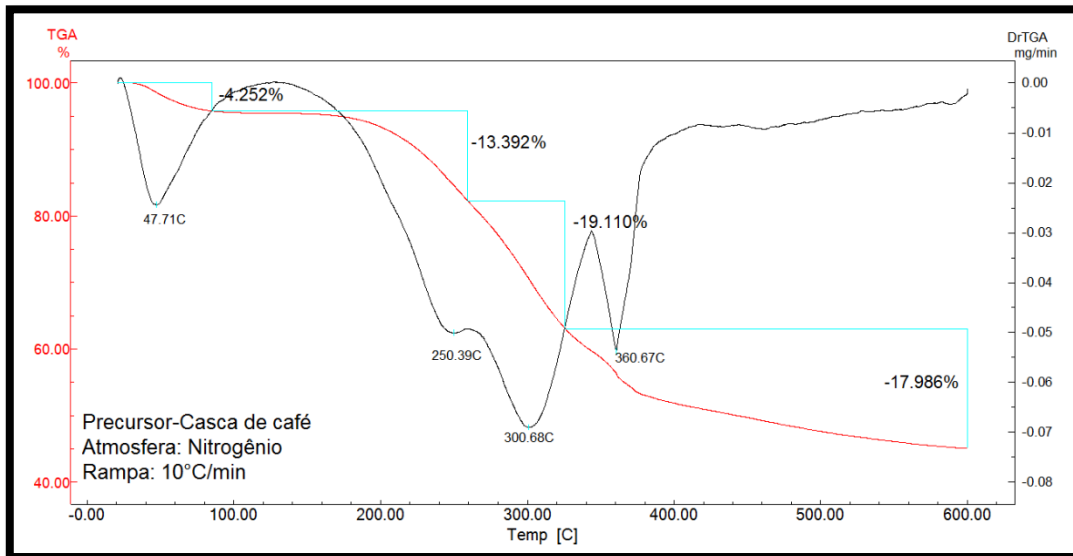


Figura III-3: Curva TG/DTG detalhada para o precursor em atmosfera inerte (N₂).

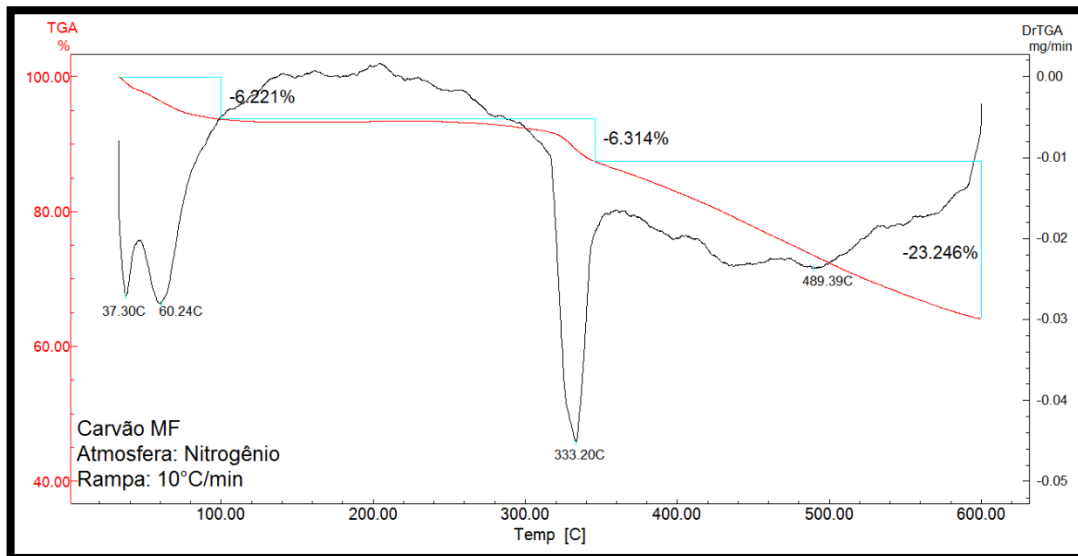


Figura III-4: Curva TG/DTG detalhada para o carvão MF em atmosfera inerte (N₂).

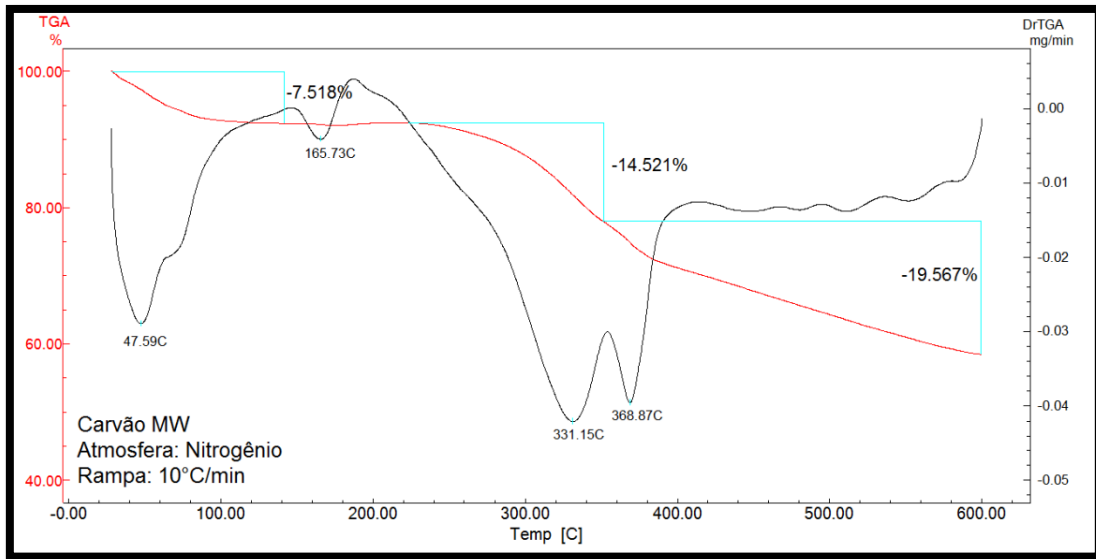


Figura III-5: Curva TG/DTG detalhada para carvão MW em atmosfera inerte (N_2).

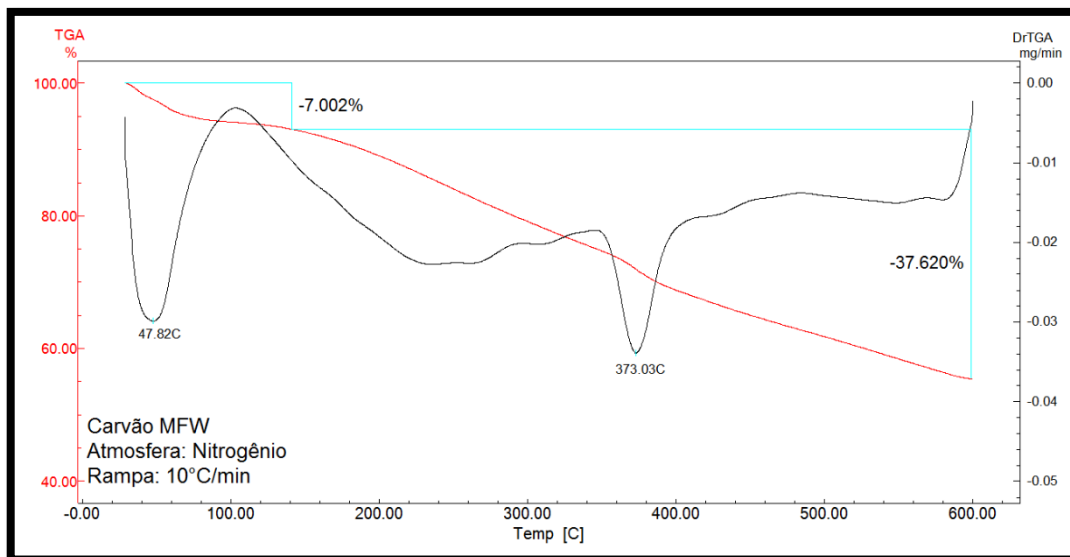


Figura III-6: Curva TG/DTG detalhada para o carvão MFW em atmosfera inerte (N_2).

O precursor apresenta quatro estágios de decomposição, conforme observado na primeira curva TG/DTG acima. O primeiro estágio é característico da perda de cerca de 4% de água devido ao pré aquecimento e ocorre entre 25°C e 150°C. O segundo estágio se inicia em 150°C e termina próximo a 260°C com pico em aproximadamente 250°C, que pode ser atribuído à pirólise de matéria orgânica volátil, principalmente hemicelulose (Zabaniotou *et al.*, 2008). Então, o terceiro estágio ocorre aproximadamente entre 250°C e 350°C com pico em 300°C, associado também à pirólise de matéria orgânica volátil, neste caso principalmente

celulose. O estágio 2 e 3 são responsáveis juntos pela perda de 32,5% em massa. Por fim, o último estágio inicia-se em aproximadamente 350°C, com pico em aproximadamente 360°C e perda de massa de aproximadamente 18 % pode ser atribuído principalmente à decomposição da lignina (Zabaniotou *et al.*, 2008). A temperatura máxima de decomposição do precursor está próxima a 300°C e poderia ser utilizada como critério de escolha para temperatura de carbonização (Oliveira *et al.*, 2009). Isto mostra que a temperatura escolhida para os ensaios de carbonização envolvendo mufla (250°C – 300°C) estão próximas ao que seria ideal. Foi possível utilizar temperaturas abaixo de 300°C porque o precursor foi impregnado antes da carbonização (no caso do carvão ativado MF) e ativado em micro-ondas após a pré-carbonização (no caso do carvão MFW), o que facilita o processo de decomposição.

No caso dos carvões ativados, os eventos de decomposição observados nas curvas TG/DTG são devido à decomposição de grupos funcionais. Carvões oxidados com ácido nítrico pós carbonização, como o MFW, apresentam menor estabilidade térmica devido à tendência de geração de produtos gasosos, como CO₂, o que justifica a menor estabilidade para o carvão MFW em relação aos demais (Ribeiro *et al.*, 2015).

Foi realizada também a avaliação térmica em ambiente oxidante para avaliar o comportamento dos carvões ativados em condições reais, conforme Figura III-7.

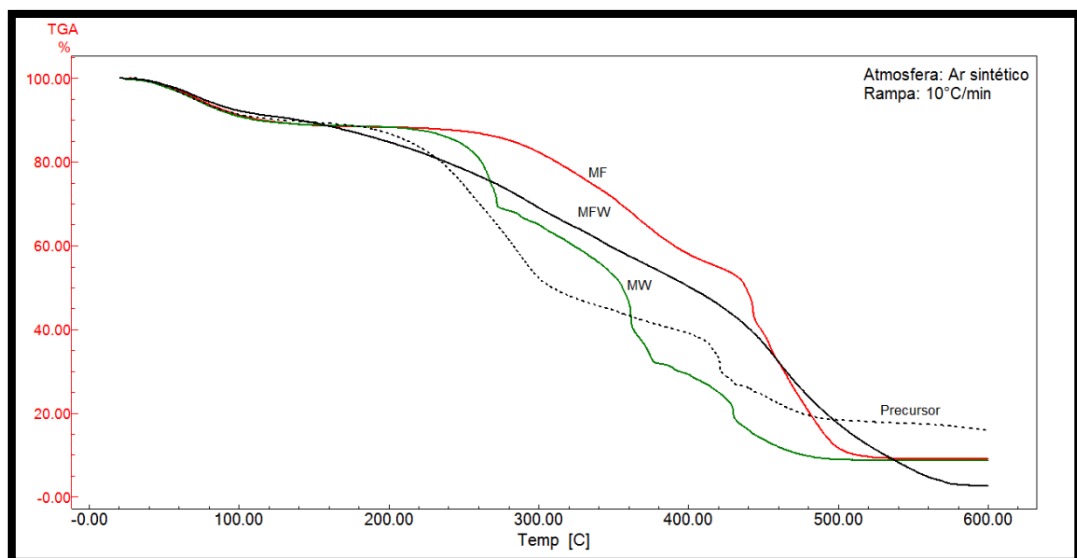


Figura III-7: Análise termogravimétrica em atmosfera oxidante (ar sintético) para carvões produzidos em Micro-ondas (MW), Mufla (MF), Carbonizado em mufla e ativado em micro-ondas (MFW) e precursor.

Nota-se uma mudança de comportamento em relação aos carvões ativados, com o carvão MW apresentando uma menor estabilidade térmica em relação aos demais. Além disto, o resíduo final (cinzas) dos carvões MF e MW apresentam aproximadamente o mesmo percentual mássico (~10%). O carvão MFW apresenta menor quantidade de resíduos após queima (<5%), devido ao processo de oxidação pós carbonização (Ribeiro *et al.*, 2015). Por outro lado, o precursor apresentou uma certa quantidade de resíduo final maior em relação aos carvões ativados (~ 20%), o que indica a presença de matéria mineral no material de partida.

Estes resultados mostram que processo de oxidação pós carbonização promoveu uma remoção mais eficiente do matéria mineral presente no precursor, o que é vantajoso, visto que esta matéria mineral pode bloquear parte da porosidade do carvão ativado (Moreno-Castilla *et al.*, 1998).

Por fim, nas Figura III-8 aFigura III-11 são apresentadas curvas TG/DTG de forma detalhada, onde observa-se a máxima decomposição em temperaturas acima de 400°C para o precursor e os carvões MF e MFW, e abaixo de 400°C para o carvão ativado MW.

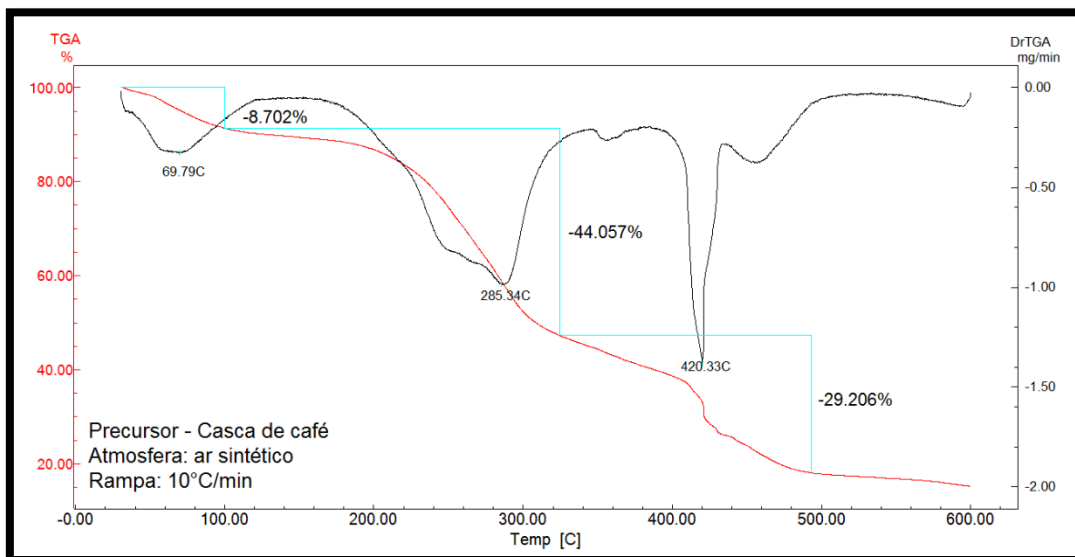


Figura III-8: Curva TG/DTG detalhada para o precursor em atmosfera oxidante (ar sintético).

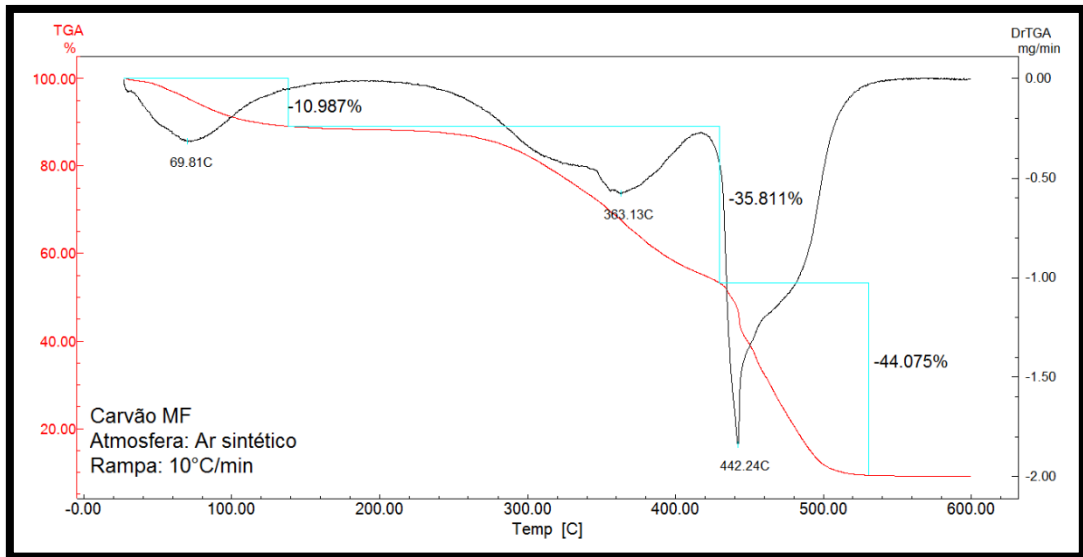


Figura III-9: Curva TG/DTG detalhada para o carvão MF em atmosfera oxidante (ar sintético).

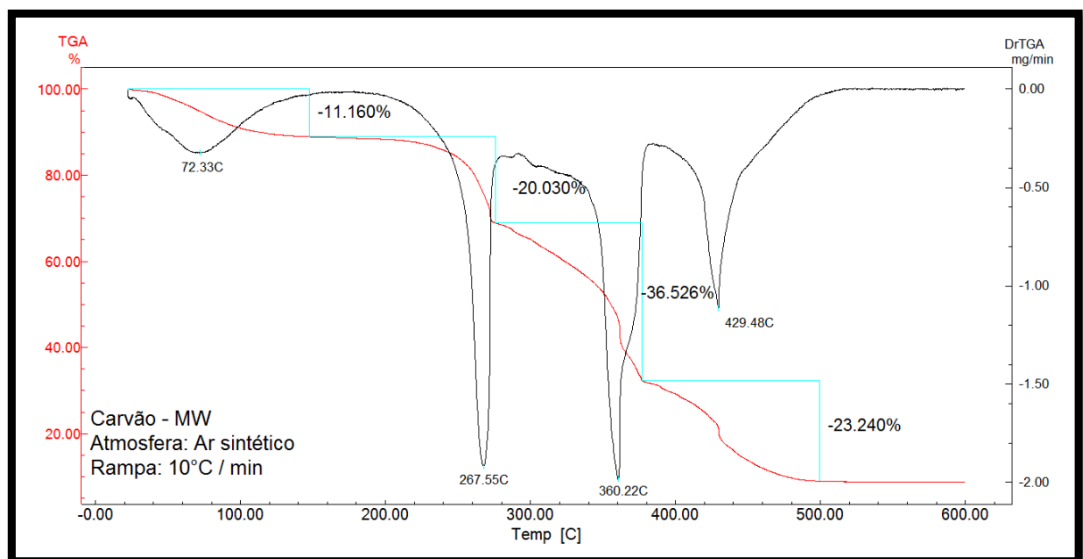


Figura III-10: Curva TG/DTG detalhada para o carvão MW em atmosfera oxidante (ar sintético).

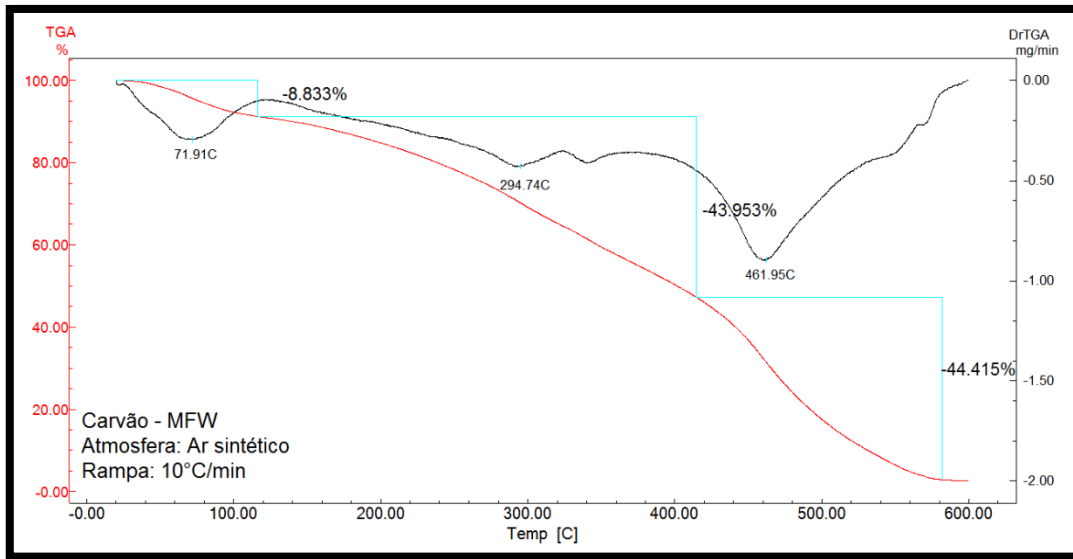


Figura III-11: Curva TG/DTG detalhada para o carvão MFW em atmosfera oxidante (ar sintético).

3.3 Difração de raios-x (DRX)

Na Figura III-12 são apresentados os difratogramas para os carvões ativados produzidos. O padrão apresentado para todas as amostras é característico de estruturas de caráter amorfo. Os picos largos assimétricos em torno de $2\theta = 23^\circ$ e $2\theta = 44^\circ$ estão associados aos planos (002) e (001) referentes à microestruturas de grafite, respectivamente (Schettino Jr. *et al.*, 2007; Duan *et al.*, 2017; Selvaraju e Bakar, 2017).

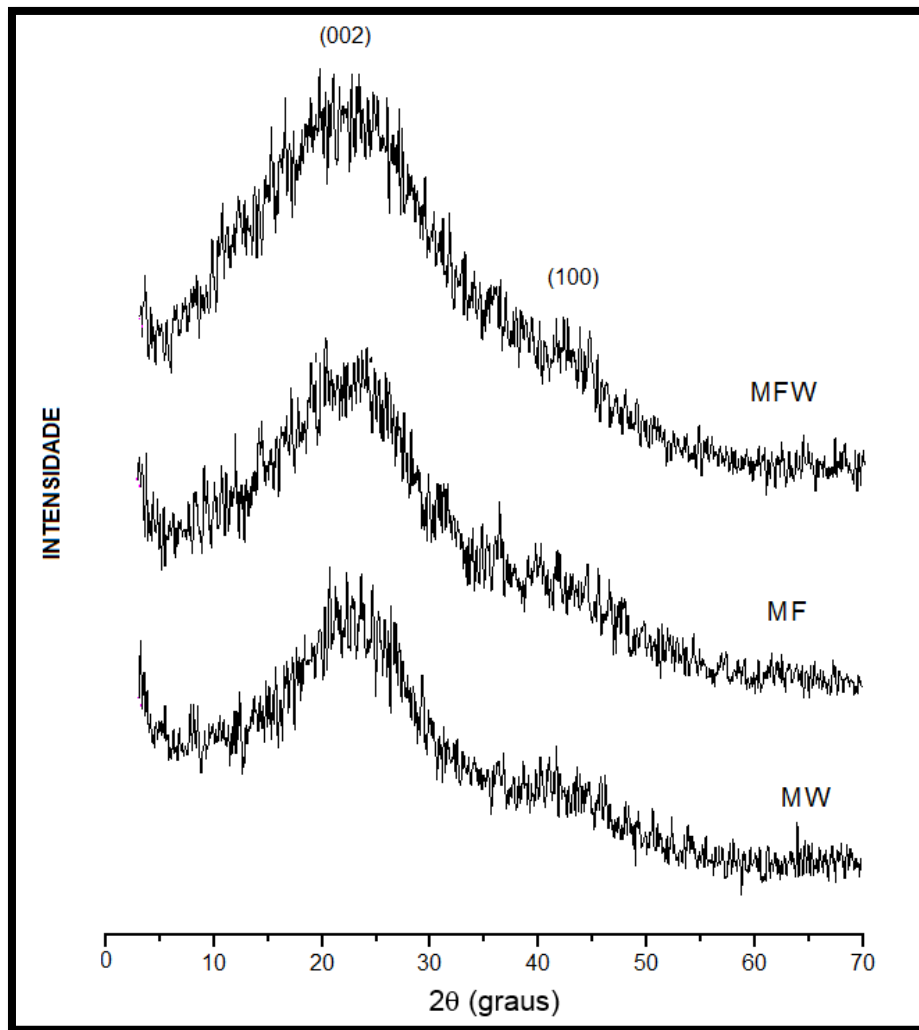


Figura III-12: DRX dos carvões ativados MFW (produzido em micro-ondas e mufla), MF (produzido em mufla) e MW (produzido em micro-ondas).

Segundo Schettino e colaboradores (2007), a ausência de picos bem definidos mostra que não há estrutura cristalina nos materiais, evidenciando que as estruturas dos carvões são amorfas. Além disso, comprova a eficiência do processo de lavagem dos carvões ativados após tratamento térmico. Esta etapa é de grande importância, visto que resíduos da carbonização podem permanecer no carvão ativado obstruindo poros e, conseqüentemente, prejudicando a adsorção (Schettino Jr. *et al.*, 2007). Ainda segundo os autores, o alargamento do pico referente ao plano (002) está relacionado à diminuição da espessura dos microcristalitos na direção dos planos aromáticos, o que por sua vez pode estar associado ao desenvolvimento de porosidade devido ao empacotamento dos microcristalitos.

3.4 Análise Elementar (CHN)

A Figura III-13 mostra a composição elementar para o precursor e os carvões ativados produzidos. É possível observar que o precursor já apresenta uma quantidade razoável de carbono, fato que é um dos critérios para uso de determinado material como precursor para produção de carvão ativado. Este valor está de acordo com o encontrado por Oliveira e colaboradores (2009) para casca de café (Oliveira *et al.*, 2009).

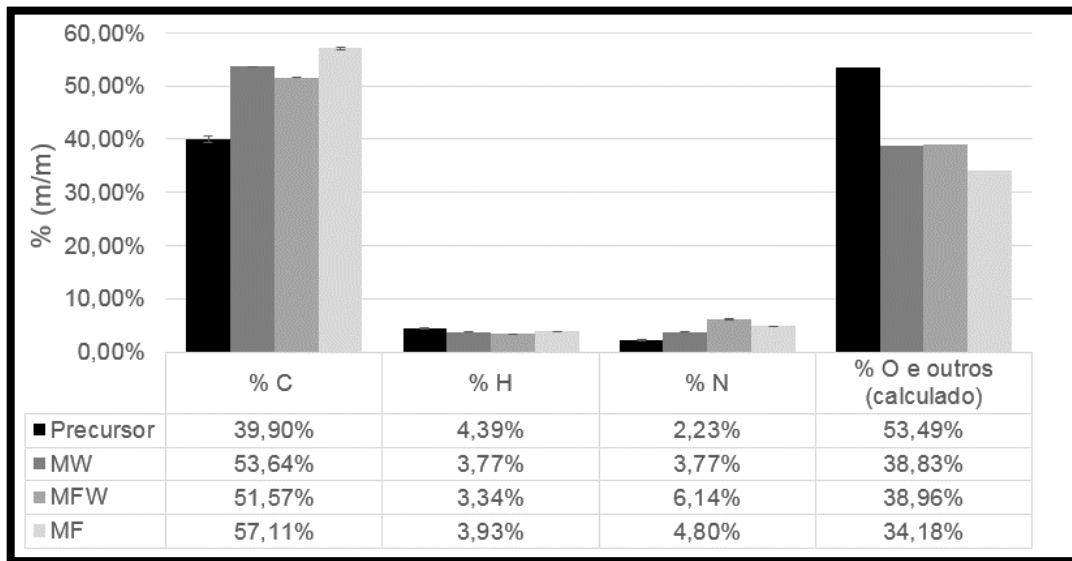


Figura III-13: Composição elementar do precursor e dos carvões ativados produzidos em mufla e micro-ondas (MFW), mufla (MF) e micro-ondas (MW).

Durante o processo de carbonização, ocorre a decomposição da matéria orgânica com liberação de voláteis. Assim, o aumento observado para percentual de carbono em relação ao precursor é esperado. Por sua vez, o uso de ácido nítrico como agente ativador pode levar à nitração de anéis aromáticos presentes na superfície do carvão, o que justifica o alto teor de nitrogênio nos carvões em relação ao precursor (Gorgulho *et al.*, 2008). O aumento da quantidade de nitrogênio na superfície é benéfico em termos de adsorção de metais, uma vez que pode atuar como doador de elétrons e favorecer a quimissorção.

O teor de hidrogênio nos carvões ativados foi menor em relação ao precursor, o que é atribuído à decomposição do material e liberação de voláteis durante o processo de carbonização e ativação.

O carvão ativado preparado em mufla apresentou o maior percentual de carbono em relação aos demais, seguido pelo carvão MW e MFW. O baixo teor de carbono no carvão ativado MFW em relação aos demais pode ter sido influenciado pelo uso do ácido nítrico após carbonização, o que explica também o maior teor de nitrogênio neste carvão ativado em relação aos demais (Ternero-Hidalgo *et al.*, 2016). Além disso, o uso de micro-ondas como fonte de energia sugere ter efeito na quantidade de carbono, uma vez que o carvão MW apresentou um teor de carbono mais próximo ao do MFW.

Por fim, é interessante notar o alto teor de oxigênio (calculado por diferença) nos carvões ativados, o que indica a presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão, como grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos (Gorgulho *et al.*, 2008). Evidentemente, o percentual de oxigênio calculado dos carvões ativados não deve ser comparado ao obtido para o precursor, uma vez que no material precursor podem existir diversos outros elementos que são perdidos ou tem sua quantidade reduzida durante o processo de carbonização (como enxofre) ou durante o processo de lavagem do carvão (como sais), não sendo possível estimar o teor de oxigênio no precursor pela simples diferença.

3.5 pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})

Na Figura III-14 são apresentados os resultados do pH_{pcz} dos carvões otimizados.

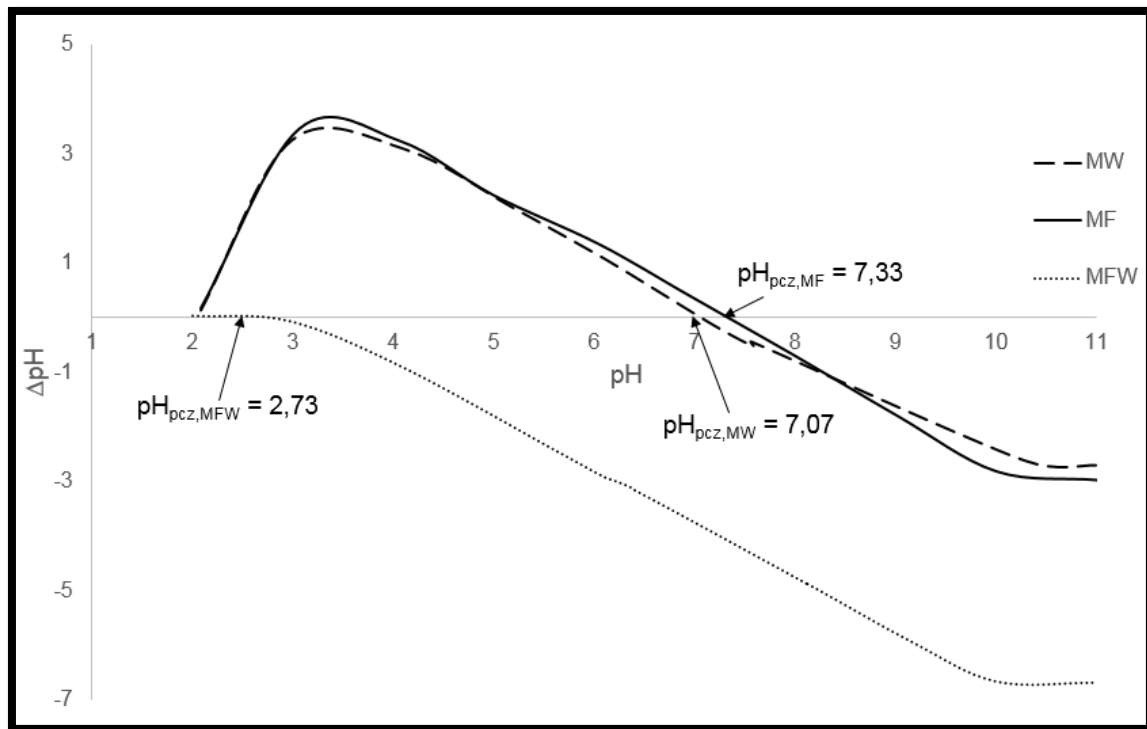


Figura III-14: Determinação do pH_{pcz} dos carvões otimizados produzidos em mufla e micro-ondas (MFW), mufla (MF) e micro-ondas (MW).

O carvão preparado em combinação mufla e micro-ondas apresentou um pH_{pcz} mais baixo em relação aos demais. Isto pode ocorrer devido à inserção de grupos ácidos carboxílicos na superfície do carvão pela ativação com ácido nítrico após carbonização (Yao *et al.*, 2016). Carvões com pH_{pcz} baixos indicam que sua superfície fica carregada negativamente com um pequeno aumento no pH, sendo favorecida a atração eletrostática de íons com carga positiva como metais.

Por sua vez, os carvões preparados em mufla (MF) e em micro-ondas (MW) apresentaram valores de pH_{pcz} próximos entre si e acima do encontrado para o carvão com MFW. Como os valores estão próximos ao $\text{pH}=7$, estes carvões aparentemente possuem caráter anfótero, ou seja, apresentam grupos funcionais ácidos e básicos em quantidades próximas (Laksaci *et al.*, 2017), o que deve ser comprovado pelo método de Boehm. A vantagem disto é que estes carvões podem ser capazes de adsorver tanto cátions como ânions, o que aumenta sua versatilidade. Por outro lado, um pH_{pcz} alto faz com que seja necessário aumentar o pH para melhorar a capacidade adsorptiva dos carvões, o que é um problema do ponto de vista de adsorção de metais. Especificamente para cádmio, em concentração relativamente alta (500 mg/L), a precipitação como hidróxido inicia

próximo ao pH 8 conforme Figura III-15, onde são mostradas a concentração das espécies em solução em função do pH. As curvas foram obtidas pelo uso do *software* MINTEC ® 3.1. Para isto, selecionou-se a concentração inicial desejada do sal utilizado (neste caso, nitrato de cádmio) e o pH da solução. O *software* fornece a concentração de cada espécie em solução como função do pH. Assim, basta plotar as curvas de cada espécie em solução em um gráfico concentração *versus* pH.

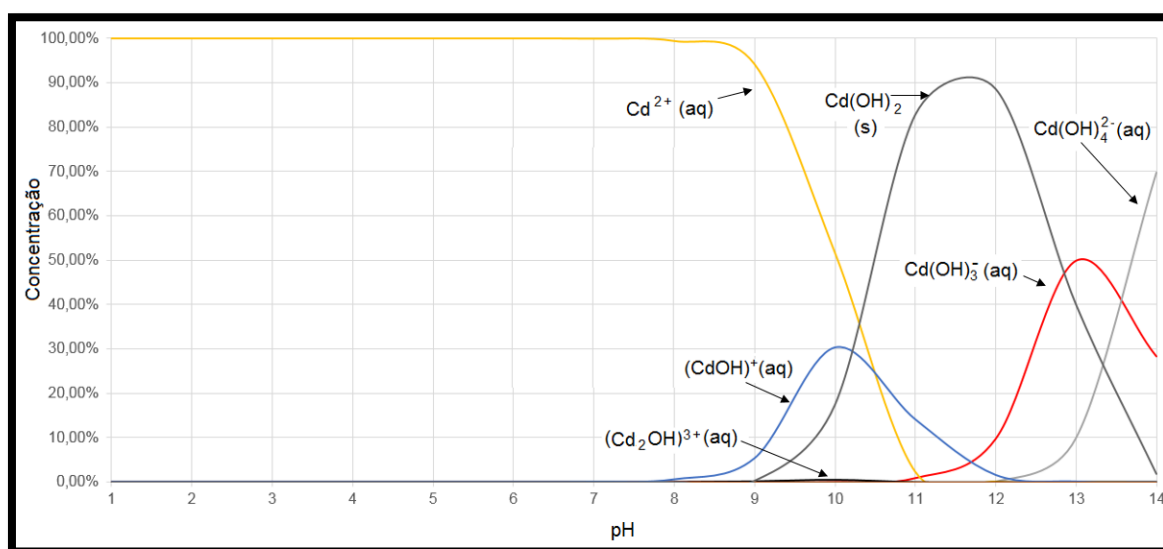


Figura III-15: Especiação de cádmio em função do pH. Concentração inicial: 500 mg/L. Substância de partida: Nitrato de Cádmio. Curvas realizadas com auxílio do software Visual MINTEQ ® 3.1.

3.6 Química de superfície pelo método de Boehm

Na Figura III-16 são apresentados os resultados dos grupos superficiais nos carvões ativados obtidos pelo método de Boehm.

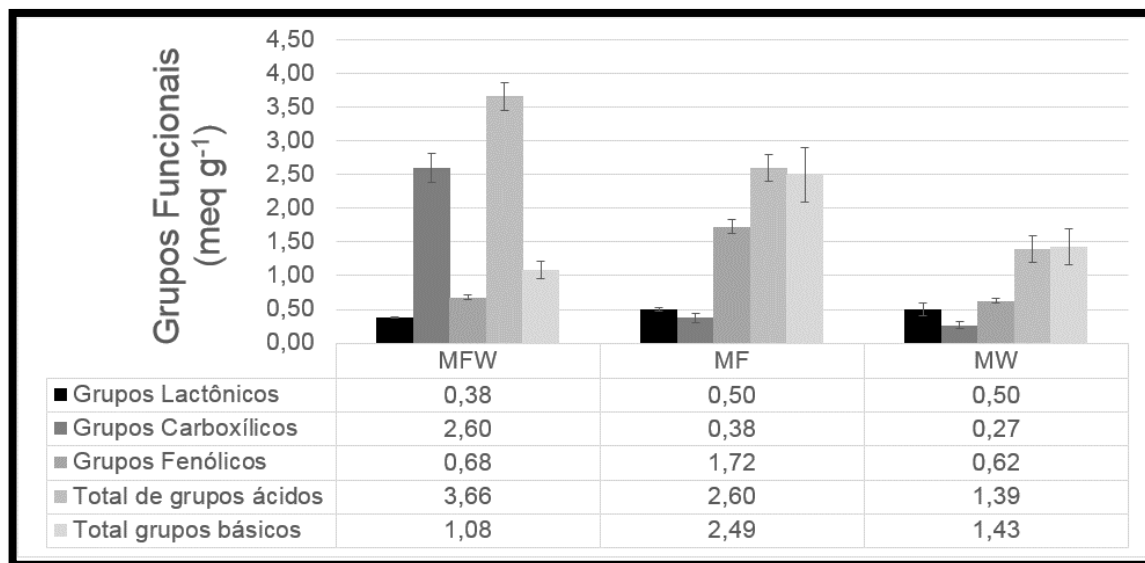


Figura III-16: Determinação dos grupos funcionais pelo método de Boehm dos carvões produzidos em mufla e micro-ondas (MFW), mufla (MF) e micro-ondas (MW).

Observa-se que o carvão ativado MFW apresenta a maior quantidade de grupos carboxílicos e ácidos totais em relação aos demais carvões, bem como a menor quantidade de grupos básicos. Isto corrobora para os resultados anteriores do pH_{pcz} para o carvão MFW bem abaixo dos demais carvões ativados. Além disso, nota-se que os carvões MF e MW apresentam a quantidade de grupos ácidos totais muito próximos à equivalência de grupos básicos totais nestes carvões, o que também é coerente com o pH_{pcz} próximo à neutralidade.

Ainda, infere-se que o tratamento térmico produziu carvões com características superficiais ácidas bastante distintas. Enquanto o carvão MFW apresentou predominância de grupos carboxílicos, o carvão MF apresentou predominância de grupos fenólicos, ao passo que o carvão MW apresentou uma distribuição mais uniforme de grupos funcionais ácidos. É relatado na literatura que o tratamento térmico em micro-ondas favorece a basicidade (ou neutralidade) do carvão ativado devido à decomposição de grupos funcionais ácidos oxigenados (Hoseinzadeh Hesas *et al.*, 2013), o que é comprovado quando se compara os carvões MF e MW produzidos em etapa única.

As curvas de titulação utilizadas nos cálculos dos grupos funcionais encontram-se em anexo.

3.7 Estimativa de área superficial

Na Figura III-17 são apresentadas as isotermas de adsorção para o azul de metileno, com ajuste da curva de Langmuir para obtenção do q_{max} . O modelo apresenta boa descrição dos dados, o que garante uma maior confiabilidade do método de estimativa pela capacidade de adsorção. Na Tabela III-2 são apresentados os parâmetros calculados pelo modelo de Langmuir.

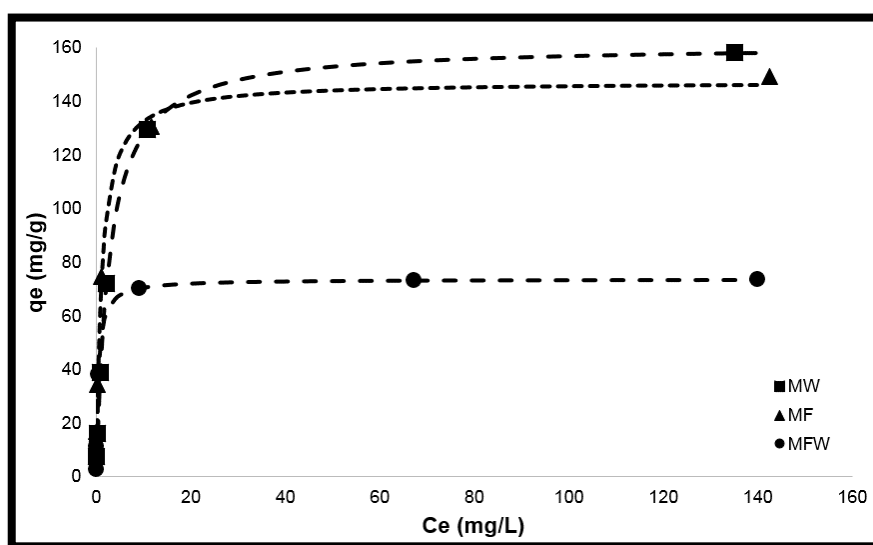


Figura III-17: Isotermas de adsorção de Azul de metileno (25°C, 1g/L, 150 rpm).

Tabela III-2: Parâmetros de Langmuir para adsorção de A.M.

Parâmetros	MFW	MW	MF
K_L (L/mg)	2,2745	0,3777	0,8957
q_{max} (mg/g)	73,71	161,18	147,20
R^2	0,9656	0,9972	0,9931

MF=Carvão produzido em mufla; MW=carvão produzido em micro-ondas; MFW: Carvão produzido em micro-ondas e mufla; K_L =constante de Langmuir; q_{max} =capacidade máxima de adsorção em monocamada; R^2 =coeficiente de determinação.

Foram determinados também os números de Iodo de cada carvão. Conforme o método ASTM D4607, deve-se construir uma isoterma com ao menos três pontos, utilizando três massas diferentes, de modo que a concentração residual seja próxima a 0,01, 0,02 e 0,03 N. A massa a ser utilizada varia conforme a capacidade de adsorção do carvão e deve ser determinada por ensaios preliminares. Na Tabela III-3 são apresentados os dados do ensaio.

Tabela III-3: Dados do ensaio de número de lodo.

Carvão	Massa (g)	q_{lodo} (mg/g)	Conc. Residuo (N)
MFW	1,0020	265,42	0,0103
	0,8002	285,00	0,0203
	0,6002	318,72	0,0300
MF	0,9003	298,32	0,0097
	0,7001	328,97	0,0197
	0,5005	377,71	0,0305
MW	0,7001	378,27	0,0106
	0,5001	419,27	0,0251
	0,3501	454,24	0,0384

MF=Carvão produzido em mufla; MW=carvão produzido em micro-ondas; MFW: Carvão produzido em micro-ondas e mufla; K_L =constante de Langmuir; q_{lodo} =capacidade de adsorção de lodo.

Plotando-se a capacidade de adsorção de iodo *versus* concentração residual (Figura III-18) calcula-se o número de lodo no ponto C = 0,02 N.

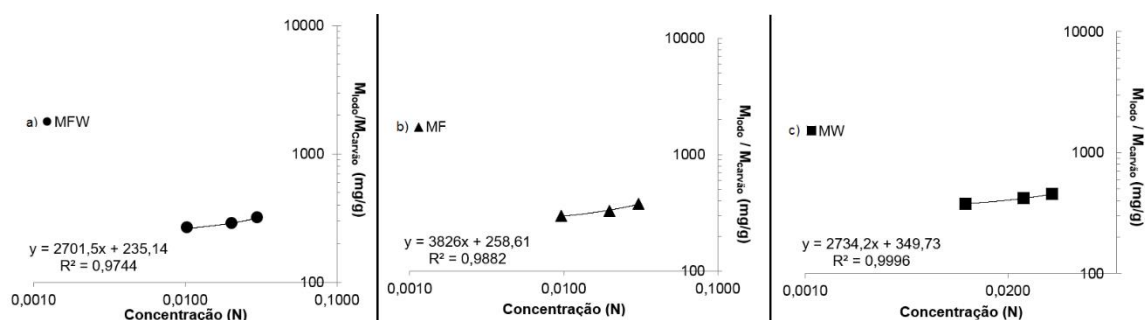


Figura III-18: Aplicação do método ASTM D4607.

Por fim, os resultados são apresentados na Tabela III-4. O carvão ativado MFW apresentou a menor área superficial baseada tanto no número de lodo (microporos) quanto na adsorção de Azul de metileno (mesoporos), o que era esperado visto que a oxidação de carvões com ácido nítrico leva a redução de área superficial (Ternero-Hidalgo *et al.*, 2016). Além disso, comparando-se o tratamento em micro-ondas e mufla sob as mesmas condições (MW e MF) observa-se que o carvão MW apresentou uma maior área superficial microporosa e mesoporosa. Entretanto, não é possível afirmar que o carvão MW apresentará melhor *performance* em termos de adsorção de metais, uma vez que o carvão MF apresenta uma concentração maior de grupos funcionais em sua superfície.

Tabela III-4: Cálculo da área superficial específica

Parâmetros	MFW	MW	MF
$N_{A.M.}$ (mg/g)	73,71	161,18	147,20
N_{IODO} (mg/g)	289,17	404,41	335,13
$S_{A.M.}$ (m^2/g)	288,54	631,00	576,27
S_{IODO} (m^2/g)	274,35	383,68	317,95

MF=Carvão produzido em mufla; MW=carvão produzido em micro-ondas; MFW: Carvão produzido em micro-ondas e mufla; K_L =constante de Langmuir; N_{Iodo} =número de Iodo; $N_{A.M.}$ =número de Azul de metileno; $S_{A.M.}$ =área superficial calculada com base no número de azul de metileno; S_{IODO} =área superficial calculada com base no número de Iodo.

4 Conclusões

Os carvões ativados apresentaram propriedades bem distintas entre si, ainda que tenha se utilizado o mesmo agente ativador em sua preparação. Isto mostra que o tipo de tratamento térmico influenciou bastante nas propriedades físico-químicas dos carvões. De modo detalhado:

- A técnica de FTIR permitiu a identificação de funções orgânicas presentes na superfície dos carvões importantes em termos de adsorção: grupos carboxílicos, nitrogenados, além de possíveis grupos fenólicos e lactônicos. Foi possível também identificar o aparecimento e desaparecimento de bandas entre o precursor e os carvões;
- À análise termogravimétrica dos carvões mostrou diferenças tanto na estabilidade quanto na quantidade de resíduo final nos carvões. Em atmosfera inerte, o carvão MFW apresentou menor estabilidade térmica em relação aos demais carvões ativados, enquanto que em atmosfera oxidante, o carvão MW foi menos estável. Além disso, o carvão MFW apresentou a menor quantidade de resíduo após o ensaio em atmosfera inerte;
- Os carvões ativados foram caracterizados como amorfos por meio de difração de raios x. Além disso, foi possível avaliar como eficiente o processo de lavagem dos carvões;
- A análise elementar mostrou diferenças elementares entre os carvões ativados, sendo o MFW o que apresenta menor quantidade de carbono,

mas a maior quantidade de oxigênio calculado e nitrogênio. Isto confere a este carvão a baixa estabilidade térmica descrita nos ensaios termogravimétricos. Além disso, há indicação neste caso de maior quantidade de sítios oxigenados e nitrogenados, como grupos carboxílicos e grupos nitro;

- O pH_{pcz} mostrou novamente uma diferença considerável entre MFW e uma semelhança entre MF e MW, com $\text{pH}_{\text{pcz}} = 2,73$ para MFW, 7,33 para MF e 7,07 para MW, o que também indica a presença de maior quantidade de grupos funcionais ácidos no MFW em relação aos demais, e uma quantidade aproximadamente equivalente entre grupos funcionais ácidos e básicos nos demais carvões;
- O método de Boehm confirma diversos indícios, como uma grande quantidade de grupos funcionais ácidos no carvão ativado MFW em relação aos demais carvões e uma equivalência entre grupos funcionais ácidos e básicos no caso dos demais carvões. O carvão MF apresentou melhores características superficiais em relação ao MW, com maior quantidade de praticamente todos os grupos funcionais avaliados, em especial os grupos carboxílicos;
- A estimativa de área superficial mostrou que o carvão ativado MFW apresenta as piores características em termos de área superficial de microporos e mesoporos. MW e MF apresentaram características mais semelhantes, com MW apresentando maior área superficial tanto de mesoporos quanto microporos.

Todos os resultados se apresentaram coerentes e concordantes entre si.

CAPÍTULO IV

ENSAIOS DE ADSORÇÃO

1 Introdução

Neste capítulo são apresentados estudos de adsorção com intuito de avaliar a capacidade de adsorção dos carvões produzidos, determinar a influência de diversos fatores na adsorção de cádmio e compreender o mecanismo de adsorção que envolve cada carvão otimizado produzido.

2 Materiais e metodologia

2.1 Reagentes e equipamentos

Os principais reagentes utilizados nesta parte do trabalho foram:

- Nitrato de cádmio tetrahidratado (Dinâmica);
- Nitrato de zinco hexahidratado (Dinâmica);
- Nitrato de chumbo (Dinâmica);
- Nitrato de níquel hexahidratado (Dinâmica);
- Nitrato de cobre trihidratado (Dinâmica);
- Ácido nítrico (Synth);
- Hidróxido de sódio (Neon);
- Padrões Cd, Zn, Pb, Ni e Cu para AAS (Sigma-aldrich).

Os principais equipamentos utilizados nesta parte do trabalho foram:

- pHmetro digital (Phtek, modelo PHS-3B);
- Mesa agitadora (Nova ética, modelo 109);
- Incubadora com agitação orbital (Químis, modelo Marco Q-250);

- Espectrofotômetro de absorção atômica por chama FAAS (Shimadzu, AA-700)
- Balança Analítica (Marte, modelo AM220);
- Vidrarias diversas.

2.2 Ensaios de adsorção

Os ensaios foram realizados em batelada e em triplicata, e as soluções de cádmio foram preparadas no dia do ensaio a partir de uma solução estoque de 1000 mg/L, obtida por meio da dissolução de nitrato de cádmio tetra hidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) em água destilada a 0,2% m/m HNO_3 (Tan *et al.*, 2016).

Todas as leituras das soluções contendo metais foram realizadas por meio de Espectrofotômetro de Absorção Atômica por Chama. Para evitar precipitação e minimizar efeitos de adsorção no recipiente e crescimento microbiano, todas as amostras foram acidificadas a 0,2% m/m com HNO_3 , bem como as soluções utilizadas nas curvas de calibração (Perkin-Elmer., 1996). Quando necessário, as amostras foram previamente diluídas em água ultrapura para que o valor das concentrações estivesse dentro da curva de calibração.

2.2.1 Influência do pH na adsorção de Cádmio

Para avaliar a influência do pH na adsorção de cádmio, foram preparadas soluções de cádmio na concentração inicial de 30 mg/L e concentração de adsorvente de 1 g/L. A faixa de pH estudada foi de 2 a 8, e o pH de cada solução foi ajustado utilizando ácido nítrico e hidróxido de sódio na concentração de 0,1 mol/L.

O ensaio foi realizado adicionando-se 30 mL de solução a $(0,03 \pm 0,0003)$ g de carvão ativado em tubos de 50 mL, que permaneceram durante 24 horas em contato agitados a 150 rpm e 25°C. Após o ensaio, o sobrenadante foi analisado em FAAS, bem como as soluções iniciais para avaliar o percentual de remoção, calculado pela equação:

$$\% \text{Remoção} = \frac{C_i - C_f}{C_i} 100\% \quad \text{Eq. IV-1}$$

Em que C_i e C_f são as concentrações de cádmio em solução antes e após o ensaio de adsorção.

2.2.2 Influência da dosagem de adsorvente

Foram avaliadas 4 concentrações de adsorvente na faixa de 0,5-2 g/L. Para isto, pesou-se em balança analítica as massas correspondentes à cada dose de adsorvente (com variação de $\pm 0,0003$ g) considerando um volume de 30 mL e adicionou-se 30 mL de solução de cádmio na concentração de 100 mg/L a cada tubo.

As amostras foram agitadas por 24 horas a 150 rpm e 25°C em tubos de 50 mL. Após esse período, o sobrenadante de cada frasco foi analisado em FAAS. O pH em cada solução foi o selecionado no item anterior.

2.2.3 Cinética de adsorção

O ensaio cinético foi realizado na dosagem e pH inicial selecionados nas seções 2.2.1 e 2.2.2. A concentração de cádmio utilizada foi de 50, 100 e 150 mg/L e o tempo total do ensaio foi de 24 horas (1440 minutos) em temperatura de 25°C e agitação de 150 rpm em mesa agitadora.

Foram utilizados erlenmeyers de 250 mL com 150 mL de solução e a massa correspondente à concentração selecionada. Em tempos definidos, foram recolhidas alíquotas de 1 mL que foram diluídas em água ultrapura e analisadas em FAAS. Realizou-se análise dos dados por meio de ajuste de curvas lineares e não-lineares dos modelos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem, além de ajustes lineares do modelo de Difusão intrapartícula e modelo de Boyd. A qualidade dos ajustes foi avaliada em termos do coeficiente de determinação R^2 (Kumar e Sivanesan, 2006) e do coeficiente qui-quadrado χ^2 (Ho, 2004), calculados conforme equações a seguir:

$$R^2 = \sum \frac{(q_{calc} - q_{exp\text{médio}})^2}{(q_{calc} - q_{exp\text{médio}})^2 + (q_{calc} - q_{exp})^2} \quad \text{Eq. IV.2}$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{calc})^2}{q_{calc}} \quad \text{Eq. IV.3}$$

Onde q_{calc} é a capacidade de adsorção no equilíbrio calculada, q_{exp} é a capacidade de adsorção no equilíbrio experimental e $q_{exp\ médio}$ a capacidade de adsorção no equilíbrio experimental média.

2.2.4 Equilíbrio de adsorção

O ensaio de equilíbrio de adsorção foi realizado na faixa de concentração inicial 10-320 mg/L, concentração de adsorvente e pH inicial selecionados nas seções 2.2.1 e 2.2.2, 150 rpm de rotação e temperaturas 25°C, 35°C e 45°C. O controle de temperatura foi realizado por meio de incubadora de agitação orbital.

Para isto, foram adicionados à massa correspondente 30 mL de cada solução em tubos de 50 mL, que foram colocados em incubadora com agitação orbital à 150 rpm na temperatura correspondente pelo tempo necessário para se atingir o equilíbrio, definido no item 2.2.3. Posteriormente, foram retiradas alíquotas e diluídas de imediato para leitura por FAAS.

Realizou-se o ajuste linear e não-linear dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, e apenas o ajuste não-linear do modelo de Langmuir-Freundlich. A qualidade dos ajustes foi avaliada em termos do coeficiente de determinação R^2 e do coeficiente qui-quadrado χ^2 , calculados conforme equações IV.2 e IV.3.

2.2.5 Termodinâmica de adsorção

Os dados de equilíbrio foram utilizados para obtenção dos parâmetros termodinâmicos. Mais precisamente, os cálculos foram baseados nas constantes obtidas nos modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Coeficiente de partição.

Uma vez que a constante de equilíbrio da equação de Van't Hoff (Eq. 1.25) deve ser adimensional, as constantes de Langmuir (K_L) e Freundlich (K_F) foram corrigidas conforme sugestão de Tran *et al* (2012):

$$K_L(\text{adimensional}) = K_L \left(\frac{L}{mg} \right) * 55,5 \left(\frac{mol}{L} \right) * 112410 \left(\frac{mg}{mol} \right)$$

Onde 55,5 mol/L equivale ao número de mols de água pura por litro e o termo 112410 mg/mol equivale à massa molar do cádmio, e

$$K_F(\text{adimensional}) = K_F(\text{mg}^{1-\frac{1}{n}}\text{L}^{\frac{1}{n}}\text{g}^{-1}) * \rho \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) * \left(\frac{10^6}{\rho}\right)^{1-\frac{1}{n}}$$

Onde ρ é a densidade da água pura (~ 1 g/mL).

A constante de Langmuir-Freundlich, K_{LF} foi corrigida de forma semelhante à correção realizada sobre a constante de Langmuir.

O uso do coeficiente de partição K_p foi proposto inicialmente por Biggar e Cheung (Biggar e Cheung, 1973) para cálculos termodinâmicos de adsorção e pode ser calculado pela relação:

$$K_p = \frac{C_s}{C_e}$$

Onde C_s é a concentração de adsorvato no adsorvente (obtido por balanço de massa) e C_e a concentração de adsorvato no equilíbrio. O coeficiente de partição pode ser obtido plotando $\ln(C_s/C_e)$ versus C_s e extrapolando os dados até C_s nulo (Khan e Singh, 1987) (Khan e Singh, 1987) (Khan e Singh, 1987) (Khan e Singh, 1987).

A vantagem do uso deste coeficiente é que não há necessidade de correção de unidades, já que o valor obtido já é adimensional ((Milonjić, 2007; 2009; Tran *et al.*, 2016). Então, utilizou-se este e os demais coeficientes na sua forma adimensional para plotar $\ln(K)$ versus $1/T$ e obter assim os parâmetros termodinâmicos desejados.

2.2.6 Ensaios preliminares: Adsorção de outros metais e seletividade

Afim de avaliar o potencial de adsorção e seletividade dos carvões preparados, foram realizados ensaios preliminares de adsorção em solução monometálica (cobre, zinco, chumbo e níquel) e multimetálica contendo cobre, zinco, chumbo, níquel e cádmio.

Foram utilizados nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de cádmio tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) para preparo das soluções de cobre, zinco, chumbo, níquel e cádmio, respectivamente, na concentração inicial de 25 mg/L cada.

O tempo de ensaio foi de 24 horas, à 25°C e 150 rpm de rotação. No ensaio monometálico utilizou-se a dosagem de adsorvente 1 g/L. Já para o ensaio de competição e seletividade utilizou-se a dosagem de adsorvente 3 g/L para aumentar a disponibilidade de sítios devido ao aumento na concentração metálica.

As soluções monometálicas foram preparadas em pH 5, ajustado com ácido nítrico e hidróxido de sódio na concentração de 0,1 mol/L para evitar precipitação do cobre e manter todos os metais em uma mesma condição de pH. Já a solução multimetálica foi utilizada sem ajuste de pH para evitar precipitação (Vogel, 1981).

3 Resultados e discussão

3.1 Influência do pH na adsorção de Cádmio

Na Figura IV-1 é mostrado o efeito do pH na adsorção de cádmio nos três carvões otimizados produzidos, em condições específicas.

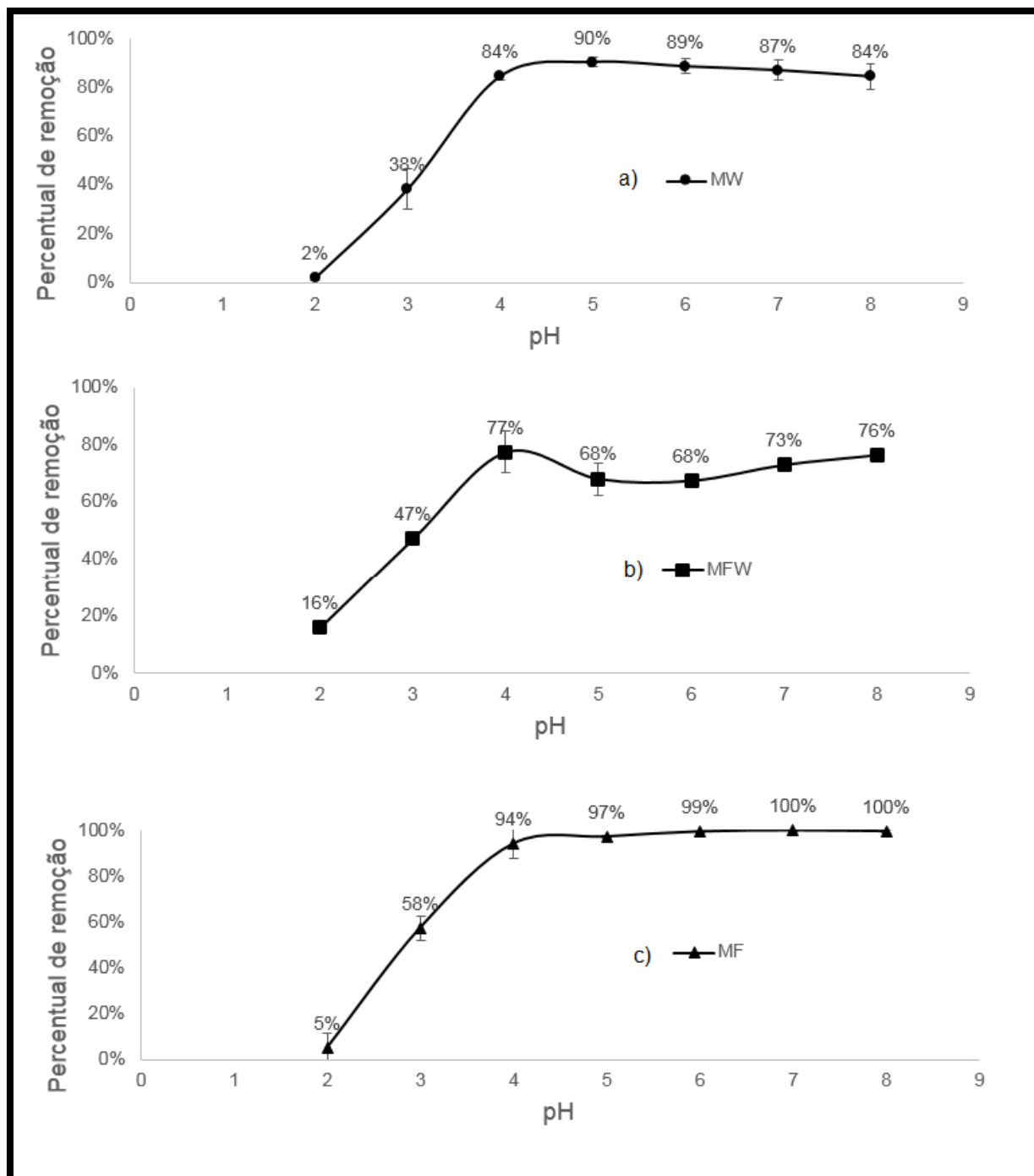


Figura IV-1: Influência do pH na adsorção de Cádmiu por a) MW (carvão produzido em micro-ondas), b) MFW (carvão produzido em micro-ondas e mufla) e c) MF (carvão produzido em mufla). Condições experimentais: 25°C, 150 rpm, 24 h, C_0 :30 mg/L, Dose adsorvente: 1g/L.

Nota-se um aumento expressivo do percentual de remoção quando aumenta-se o pH da solução inicial de 2 para 4 em todos os carvões. Em pH=2, nota-se que o percentual de remoção de cádmio pelo carvão MFW é maior em relação aos demais, fato que pode ser atribuído à menor repulsão entre a superfície e o íon metálico,

uma vez que o pH_{pcz} do MFW é 2,73, contra 7,33 e 7,07 dos carvões MF e MW, respectivamente.

A medida que aumenta-se o pH, ocorre desprotonação dos grupos funcionais ácidos da superfície, liberando o sítio para adsorção. Assim, o efeito de repulsão e competição vai sendo minimizado e ao final do ensaio, a remoção máxima de cádmio pelos carvões MF e MW são maiores que a remoção máxima de cádmio pelo carvão MFW. Este fenômeno sugere a existência de um mecanismo de adsorção dependente não só da atração eletrostática, mas também de fatores como coordenação com elétrons π , complexação com grupos funcionais (Chen *et al.*, 2015; Basu *et al.*, 2017) ou mesmo devido à diferença entre área superficial e porosidade dos carvões.

Ainda, é possível notar um leve decréscimo no percentual de remoção dos carvões MW e MFW acima do pH 5 e 4, respectivamente. Alguns autores atribuem este decréscimo ou variação devido à formação de complexos metálicos como os mostrados na Figura III-15, ainda que em concentração baixa (Li *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2015). De certa forma, a faixa de trabalho possível para adsorção de cádmio pelos carvões é entre 4 e 8, valor que está dentro da faixa da maioria dos efluentes contendo cádmio (Li *et al.*, 2012).

Para os demais ensaios de adsorção, foram utilizadas soluções com os pH ótimos de cada carvão, sendo pH=7 para MF, pH=4 para MFW e pH=5 para MW.

3.2 Influência da dosagem de adsorvente

A escolha da dosagem de adsorvente é importante para evitar gasto excessivo de material. O ideal é que a dosagem escolhida leve a uma alta remoção de metal, mas com um aproveitamento razoável do adsorvente, ou seja, com capacidade de adsorção satisfatória. Além disso, o uso de uma massa muito grande de adsorvente pode levar à aglomeração de partículas, prejudicando o acesso do adsorvato aos sítios de adsorção. Desta forma, normalmente a partir de determinada dosagem, ocorre queda brusca na capacidade de adsorção ou no percentual de remoção (Chen *et al.*, 2015).

Como o fenômeno de aglomeração citado acima não foi observado em dois dos carvões ativados (MF e MW), utilizou-se como critério de seleção da dosagem o maior aumento do percentual de remoção.

Na Figura IV-2 são mostrados os resultados do aumento da dosagem de adsorvente sobre o percentual de remoção para os três carvões.

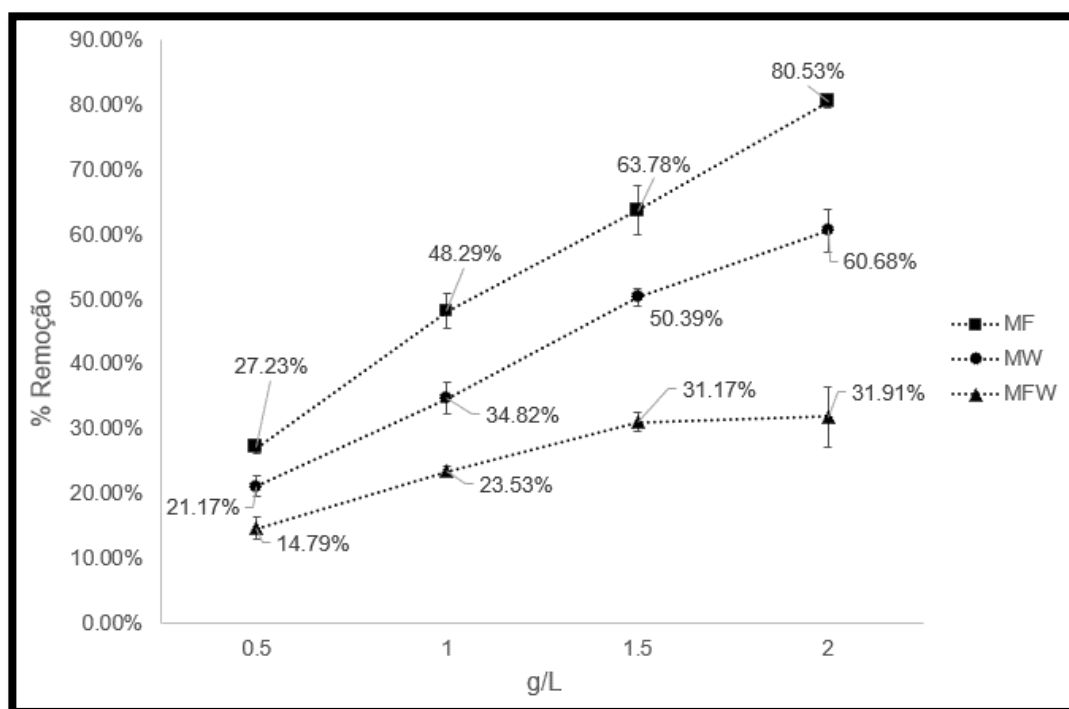


Figura IV-2: Efeito da dosagem na adsorção de cádmio pelo carvão produzido em mufla MF ($pH_{inicial}=7$), carvão produzido em micro-ondas MW ($pH_{inicial}=5$) e carvão produzido em mufla e micro-ondas MFW ($pH_{inicial}=4$). Condições fixas: $C_0=100$ mg/L, 25°C , 150 rpm, 24 h,

De acordo com o critério adotado, o maior aumento percentual ocorreu quando a dosagem aumentou de 0,5 g/L para 1 g/L (21,06%) para o carvão MF. O mesmo ocorreu com o carvão MFW, onde o aumento foi de 8,74%. Neste caso, quando aumentou-se a dosagem de carvão de 1,5 para 2 g/L houve um mínimo aumento no percentual de remoção, indicando um possível início de aglomeração do material.

Para o carvão MW, no entanto, o comportamento foi um pouco distinto, já que o maior aumento percentual foi de 15,57% quando aumentou-se a dosagem de adsorvente de 1 para 1,5 g/L. Entretanto, a diferença é pequena em relação ao aumento de 0,5 para 1 g/L, que foi de 13,65%.

Portanto, foi selecionada a dosagem de 1 g/L para todos os ensaios, de modo a explorar de forma eficiente a capacidade de adsorção dos carvões e manter todos os carvões nas mesmas condições de dosagens.

3.3 Cinética de adsorção

São mostrados os resultados referentes à cinética de adsorção dos carvões otimizados MF, MW e MWF Tabela IV-1, Tabela IV-2 e

Tabela IV-3, respectivamente.

Tabela IV-1: Dados dos ensaios cinéticos para o carvão MF

Carvão: MF		Parâmetros		
Cinética	Modelo	25°C; 150 rpm; dose: 1g/L; pH inicial: 7		
		Conc. Inicial: 50 mg/L	Conc. Inicial: 100 mg/L	Conc. Inicial: 150 mg/L
Pseudo-primeira ordem	Linear	$q_e = 7,79 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,0079 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,7813$ $\chi^2 = 7,6 \cdot 10^3$	$q_e = 11,00 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,0114 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9517$ $\chi^2 = 7,2 \cdot 10^3$	$q_e = 14,51 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,0101 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,8397$ $\chi^2 = 8,0 \cdot 10^3$
	não-linear	$q_e = 38,13 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,2455 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,6081$ $\chi^2 = 1,5733$	$q_e = 53,54 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,2058 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,6626$ $\chi^2 = 2,7299$	$q_e = 65,58 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,1539 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,8048$ $\chi^2 = 3,7211$
Pseudo-segunda ordem	Linear	$q_e = 39,37 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0338 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9999$ $\chi^2 = 2,2000$	$q_e = 56,50 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0044 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 1,0000$ $\chi^2 = 2,1140$	$q_e = 67,57 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0069 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 1,0000$ $\chi^2 = 3,4189$
	não-linear	$q_e = 39,28 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0121 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9029$ $\chi^2 = 0,4149$	$q_e = 55,40 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0067 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9217$ $\chi^2 = 0,6758$	$q_e = 67,88 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0042 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9001$ $\chi^2 = 1,7105$

q_e =capacidade de adsorção no equilíbrio; K_1 =constante de pseudo-primeira ordem; K_2 =constante de pseudo-segunda ordem; R^2 =coeficiente de determinação; χ^2 =coeficiente qui-quadrado;

MF=carvão produzido em mufla.

Tabela IV-2: Dados dos ensaios cinéticos para o carvão MW

Carvão: MW		Parâmetros		
Cinética	Modelo	25°C; 150 rpm; dose: 1g/L; pH inicial: 5		
		Conc. Inicial: 50 mg/L	Conc. Inicial: 100 mg/L	Conc. Inicial: 150 mg/L
Pseudo-primeira ordem	Linear	$q_e = 1,08 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,0012 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,3789$ $\chi^2 = 4,0 \cdot 10^5$	$q_e = 3,62 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,0003 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,1955$ $\chi^2 = 6,84 \cdot 10^5$	$q_e = 9,69 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,0018 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,6283$ $\chi^2 = 5,04 \cdot 10^4$
	não-linear	$q_e = 36,16 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,5371 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,6130$ $\chi^2 = 0,0898$	$q_e = 44,38 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,4187 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9564$ $\chi^2 = 0,0275$	$q_e = 50,29 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,3234 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,7682$ $\chi^2 = 0,5183$
Pseudo-segunda ordem	Linear	$q_e = 36,63 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0345 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 1,0000$ $\chi^2 = 0,1860$	$q_e = 44,84 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0225 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 1,0000$ $\chi^2 = 0,2450$	$q_e = 51,81 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0104 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 1,0000$ $\chi^2 = 0,6311$
	não-linear	$q_e = 36,46 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0650 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9268$ $\chi^2 = 0,0171$	$q_e = 44,81 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0348 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9259$ $\chi^2 = 0,0495$	$q_e = 51,25 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0158 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9078$ $\chi^2 = 0,2111$

q_e =capacidade de adsorção no equilíbrio; K_1 =constante de pseudo-primeira ordem; K_2 =constante de pseudo-segunda ordem; R^2 =coeficiente de determinação; χ^2 =coeficiente qui-quadrado;

MW=carvão produzido em micro-ondas.

Tabela IV-3: Dados dos ensaios cinéticos para o carvão MFW

Carvão: MFW		Parâmetros		
Cinética	Modelo	25°C; 150 rpm; dose: 1g/L; pH inicial: 4		
		Conc. Inicial: 50 mg/L	Conc. Inicial: 100 mg/L	Conc. Inicial: 150 mg/L
Pseudo-primeira ordem	Linear	$q_e = 2,31 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,0025 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,4993$ $\chi^2 = 2,9 \times 10^4$	$q_e = 2,91 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,0061 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,6089$ $\chi^2 = 1,1 \times 10^4$	$q_e = 3,54 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,0066 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,4645$ $\chi^2 = 1,3 \times 10^4$
	não-linear	$q_e = 21,54 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,3550 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,5763$ $\chi^2 = 0,3382$	$q_e = 25,31 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,2053 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,6977$ $\chi^2 = 1,1270$	$q_e = 32,08 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1 = 0,1830 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,6935$ $\chi^2 = 1,9278$
Pseudo-segunda ordem	Linear	$q_e = 21,83 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 1,0488 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 1,0000$ $\chi^2 = 0,8518$	$q_e = 25,97 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0333 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 1,0000$ $\chi^2 = 1,1258$	$q_e = 33,00 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0169 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 1,0000$ $\chi^2 = 1,1357$
	não-linear	$q_e = 21,93 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0423 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9530$ $\chi^2 = 0,0348$	$q_e = 26,15 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0146 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9340$ $\chi^2 = 0,2595$	$q_e = 33,16 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2 = 0,0103 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9118$ $\chi^2 = 0,5739$

q_e =capacidade de adsorção no equilíbrio; K_1 =constante de pseudo-primeira ordem; K_2 =constante de pseudo-segunda ordem; R^2 =coeficiente de determinação; χ^2 =coeficiente qui-quadrado; MFW=carvão produzido em micro-ondas e mufla.

O uso do coeficiente de determinação como critério para escolha de melhor ajuste pode levar a interpretações errôneas, principalmente quando se compara ajustes lineares e não lineares. Nos ajuste lineares, ocorre perda da estrutura original, o que torna o valor do coeficiente de correlação não compatível com o ajuste real (Hadi *et al.*, 2012). Desta forma, em alguns casos o ajuste da curva não linear é melhor em relação ao ajuste linear, mas o coeficiente de determinação do ajuste linear apresenta mais próximo de 1. Isto pode ser ilustrado pela Figura IV-3, que mostra o ajuste linear e não linear do modelo de pseudo-segunda ordem aos pontos experimentais para o carvão MW.

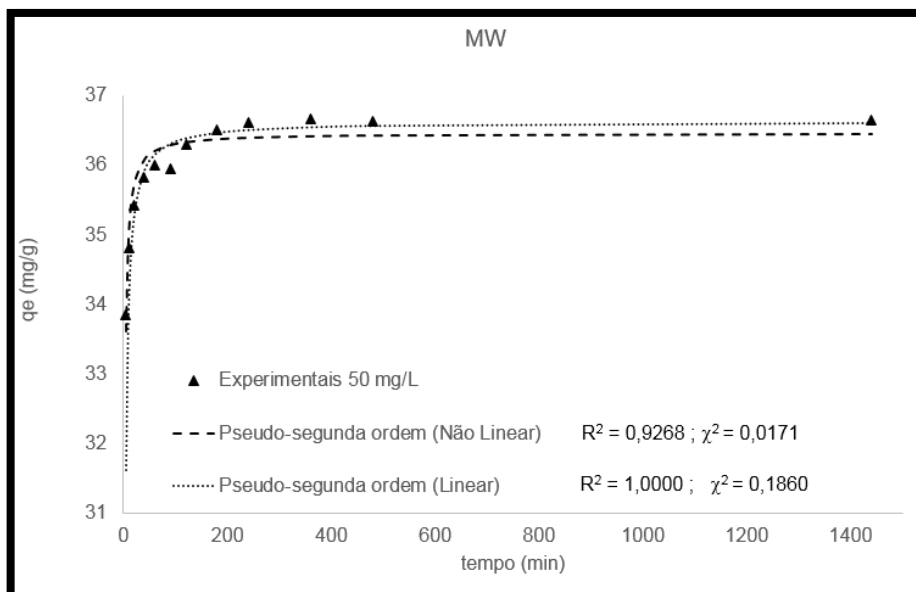


Figura IV-3: Modelo de pseudo-primeira ordem aplicado à adsorção de cádmio pelo carvão MW (25°C, 150 rpm, pH_{inicial}=5).

Visualmente, não é tão claro qual ajuste representou melhor os dados experimentais. Entretanto, o coeficiente de determinação para o ajuste linear sugere que o modelo descreve praticamente 100% da variabilidade observada, o que claramente é falso.

Diante destes fatos, é prudente utilizar outro critério de decisão para escolha do melhor modelo, além do coeficiente de determinação. Um critério razoável para considerar o melhor ajuste da curva é o qui-quadrado (χ^2), que possui a vantagem de comparar os dados em relação a uma mesma abscissa e ordenada (Ho, 2004). Nesse caso, quanto menor o valor de qui-quadrado, melhor o ajuste.

Considerando um coeficiente de determinação $R^2 > 0,9$ e o menor coeficiente qui-quadrado possível, pode-se considerar que o modelo de pseudo-segunda com ajuste não linear descreveu bem os dados experimentais de todos os carvões ativados. Desta forma, há indício de que o mecanismo de adsorção de cádmio nestes carvões envolve quimissorção por meio de compartilhamento ou troca de elétrons entre o metal e o sítio de adsorção (Tan *et al.*, 2016; Basu *et al.*, 2017). Na Figura IV-4 são mostrados os dados experimentais e a curva referente ao modelo de pseudo-segunda ordem para os carvões.

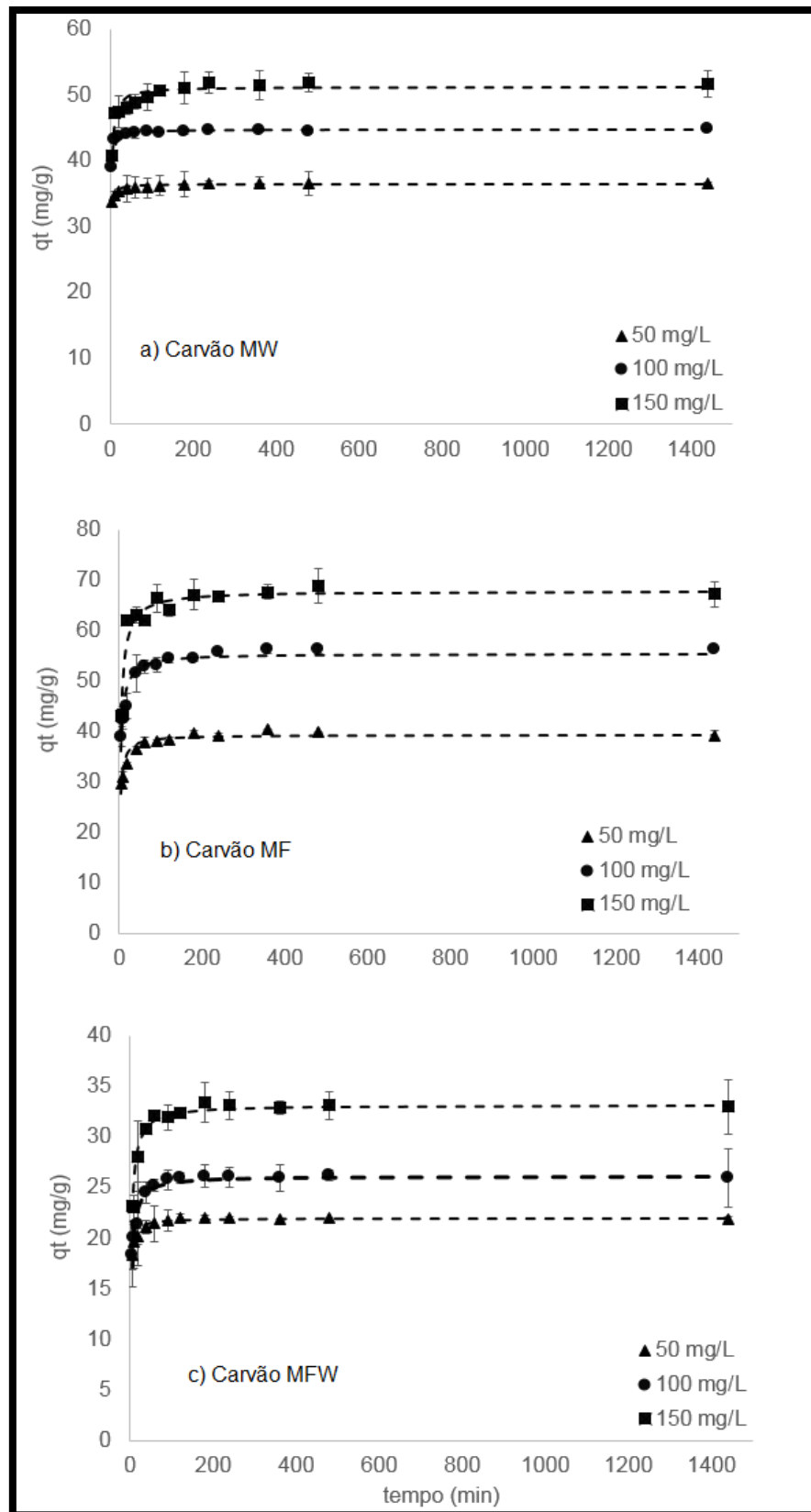


Figura IV-4: Modelo de pseudo-segunda ordem ajustado aos dados nos carvões a) Carvão produzido em micro-ondas MW ($pH_{inicial}=5$), b) Carvão produzido em mufla MF ($pH_{inicial}=7$) e c) carvão produzido em mufla e micro-ondas MFW ($pH_{inicial}=4$); Demais condições: 25°C, 150 rpm; Dose: 1g/L.

Nota-se que o equilíbrio é atingido dentro de 7 horas, uma vez que a concentração no equilíbrio após este tempo praticamente não muda. Como utilizou-se pontos em concentração mais alta (aproximadamente 320 mg/L) optou-se por realizar os ensaios de isoterma de adsorção em 16 horas para garantir que o equilíbrio fosse atingido. Além disso, existe grande praticidade operacional em realizar um ensaio de equilíbrio em 16 horas.

A aplicação do modelo de difusão intrapartícula para avaliar o mecanismo de adsorção envolvido encontra-se na Figura IV-5. Observam-se três estágios de adsorção, caracterizados pelas curvas com inclinações diferentes, mais claros nos ensaios de concentração inicial 150 mg/L. Além disso, é possível inferir que a difusão intrapartícula não é o único mecanismo de adsorção presente no processo, uma vez que o coeficiente linear nas curvas ajustadas nas primeiras etapas não é nulo, ou seja, a curva não passa pela origem (Nascimento *et al.*, 2014; Tan *et al.*, 2016; Basu *et al.*, 2017).

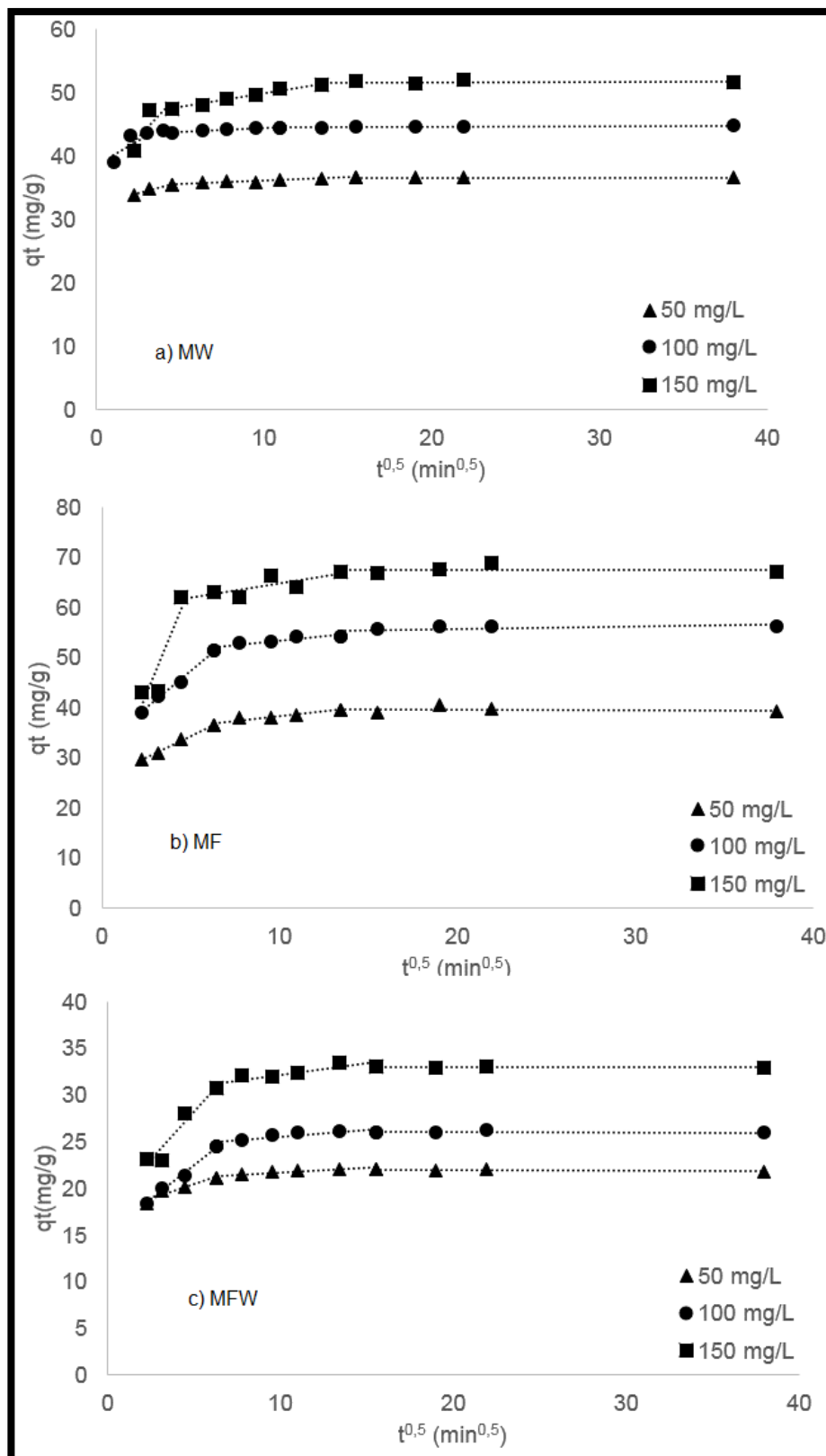


Figura IV-5: Aplicação do modelo de Difusão intrapartícula aos carvões a) carvão produzido em micro-ondas MW, b) Carvão produzido em mufla MF e c) carvão produzido em mufla e micro-ondas MFW.

Ainda, é possível extrair outras informações por meio do modelo de difusão intrapartícula. Para isto, pode-se analisar a curva referente aos dados de cinética de adsorção para a concentração de 150 mg/L, onde os estágios do processo de adsorção estão melhor definidos, conforme Figura IV-6.

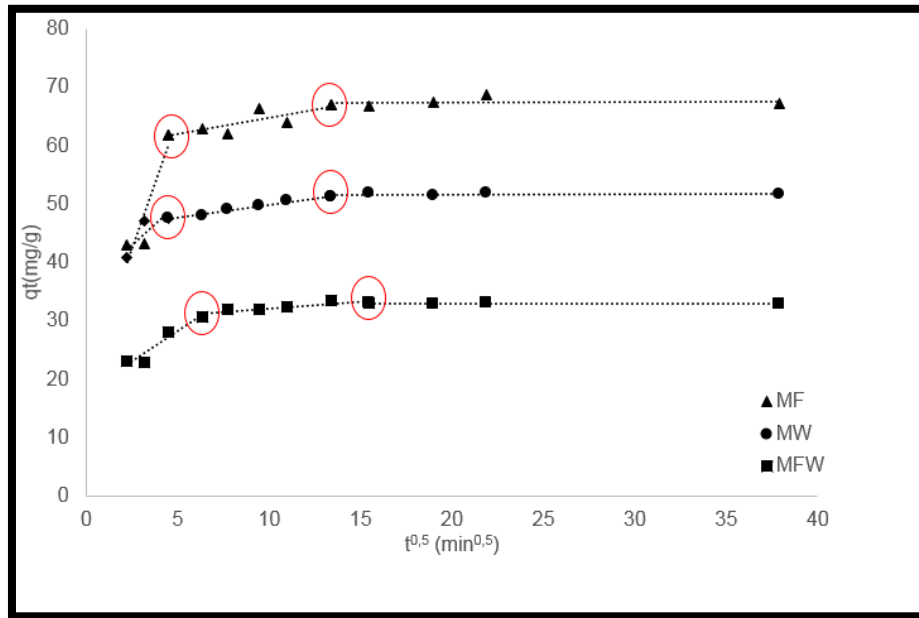


Figura IV-6: Modelo de difusão com destaque para pontos de mudança de inclinação. ($C_0=150$ mg/L).

À medida que aumenta-se o tempo, a inclinação das curvas diminuem, e, portando, o coeficiente de difusão k_d diminui e a constante relacionada à espessura da camada limite (C) aumenta, mostrando a diminuição da difusão na medida em que o equilíbrio vai sendo alcançado (Nascimento *et al.*, 2014).

Comparando os valores destes coeficientes nos três carvões, nota-se que o carvão produzido em mufla apresenta os maiores coeficientes de difusão (K_d) nos estágios I e II de adsorção, o que indica uma maior influência do mecanismo de difusão intrapartícula neste carvão. Por outro lado, o carvão produzido em micro-ondas apresenta o maior valor da constante associada à espessura da camada limite no primeiro estágio, mostrando que a camada limite pode maior influência na adsorção de cádmio por este carvão ativado os períodos iniciais. Os dados encontram-se na Tabela IV-4

Tabela IV-4: Coeficientes do modelo de difusão intrapartícula para os carvões ativados.

Estágio	MF		MW		MFW	
	k_d ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$)	C (mg g^{-1})	k_d ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$)	C (mg g^{-1})	k_d ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$)	C (mg g^{-1})
I	8,8156	20,462	2,805	35,958	2,0647	17,908
II	0,5605	59,163	0,4419	45,514	0,2441	29,708
III	0,0059	67,366	0,0089	51,496	0,0036	33,099

MF=carvão produzido em mufla; MW=carvão produzido em micro-ondas; MFW=carvão produzido em mufla e micro-ondas; K_d =coeficiente de difusão; C =constante relacionada à camada limite.

Por fim, a Figura IV-7, Figura IV-8 e Figura IV-9 mostra o ajuste do modelo de Boyd aos dados cinéticos para os carvões MF, MW e MFW, respectivamente. O modelo não foi ajustado a toda faixa de dados, uma vez que o ajuste do modelo até o equilíbrio pode gerar erros e falsas interpretações (Malash e El-Khaiary, 2010; Saman *et al.*, 2017). Nota-se que não houve linearidade para a maioria dos carvões e concentrações. Além disso, em nenhum dos ajustes a curva passa pela origem ou próximo dela, o que indica que realmente o mecanismo de difusão intrapartícula não controla o processo de adsorção. Desta forma, o mecanismo que controla o processo de adsorção para os três carvões é o de difusão no filme (Saman *et al.*, 2017). Portanto, não foi possível estimar os parâmetros do modelo de Boyd relacionados à difusão intrapartícula.

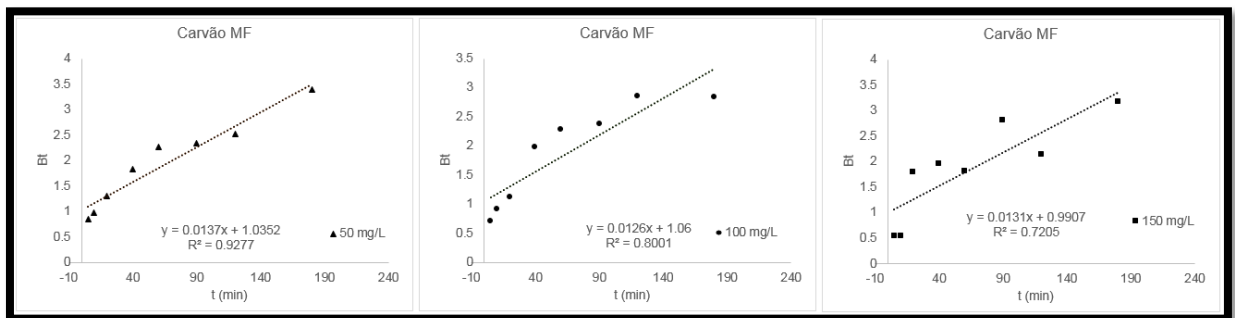


Figura IV-7: Aplicação do modelo de Boyd aos dados cinéticos para o carvão MF.

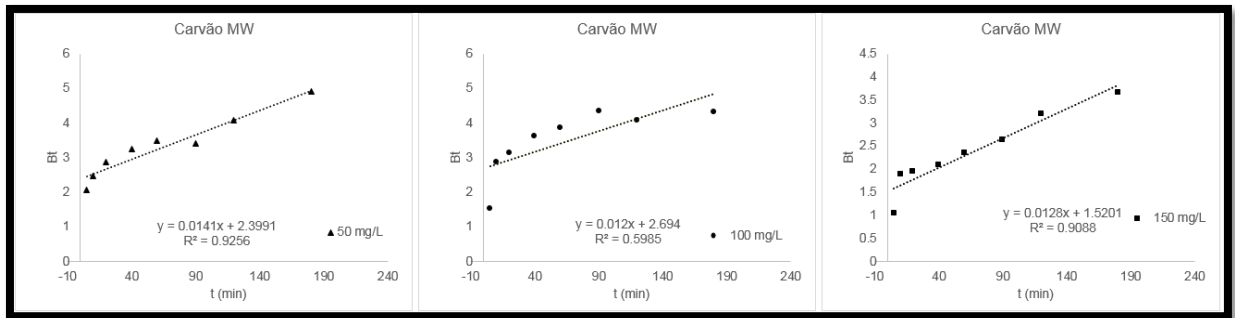


Figura IV-8: Aplicação do modelo de Boyd aos dados cinéticos para o carvão MW.

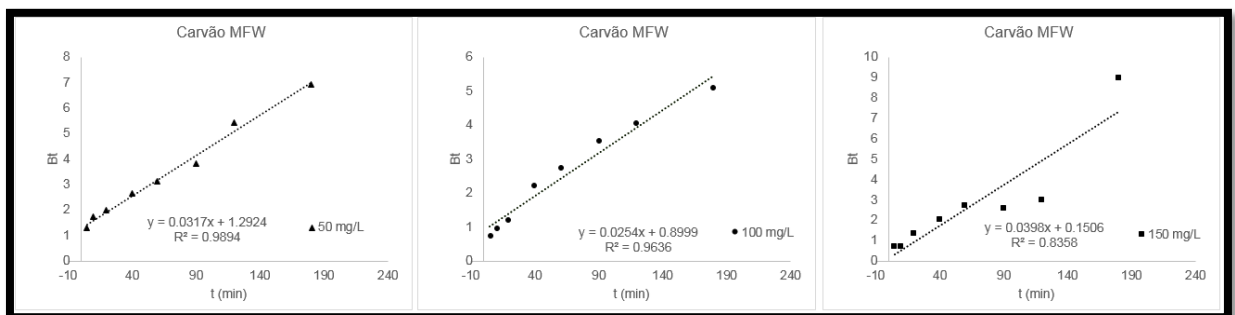


Figura IV-9: Aplicação do modelo de Boyd aos dados cinéticos para o carvão MFW.

3.4 Equilíbrio de adsorção

Os dados de equilíbrio de adsorção obtidos por modelos de isoterma no estudo de adsorção de cádmio para os carvões MW, MF e MFW constam nas tabelas Tabela IV-5 a Tabela IV-7, respectivamente.

Tabela IV-5: Dados de equilíbrio e modelos de isotermas para MW

Modelo	Parâmetros	MW					
		Linear			Não linear		
		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Langmuir	$q_{\max, L}$ (mg g^{-1})	54,0541	59,52	63,29	53,20	58,14	61,24
	K_L (L mg^{-1})	0,1784	0,1173	0,1346	0,1726	0,1259	0,1595
	R^2	0,9988	0,9977	0,1346	0,9784	0,9840	0,9889
	χ^2	7,1337	7,1502	1,3828	7,8199	1,4470	0,7138
Freundlich	K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	13,27	10,92	12,02	16,98	15,16	17,25
	n	3,2680	2,7300	2,7367	4,1760	3,5870	3,7416
	R^2	0,9552	0,9294	0,8988	0,9400	0,9419	0,9240
	χ^2	4,8220	6,8953	11,0899	4,4078	5,5672	8,3127
Dubinin-Radushkevich	$q_{\max, DR}$ (mg g^{-1})	119,61	160,57	175,79	102,63	124,89	129,16
	E (kJ mol^{-1})	13,6083	12,3091	13,1306	14,7957	14,0469	14,8873
	R^2	0,9812	0,9610	0,9363	0,9691	0,9679	0,9531
	χ^2	2,2250	3,7037	6,8757	2,1711	5,4478	5,5504
Langmuir-Freundlich	$q_{\max, LF}$ (mg g^{-1})				60,46	65,14	64,76
	K_{FL} (L mg^{-1})				0,1209	0,0891	0,1336
	n_{FL}				0,6738	0,7488	0,8428
	R^2				0,9955	0,9941	0,9921
	χ^2				0,5839	0,4586	0,8155

MW=carvão produzido em micro-ondas; $q_{\max, L}$ =capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir; K_L =constante de Langmuir; K_F =constante de Freundlich; n = constante relacionada à heterogeneidade da superfície; $q_{\max, DR}$ =capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich; E =energia média de adsorção; $q_{\max, LF}$ =capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir-Freundlich; K_{FL} =constante de Langmuir-Freundlich; n_{FL} =constante de Langmuir-Freudlich relacionada à heterogeneidade da superfície; R^2 =coeficiente de determinação; χ^2 =coeficiente qui-quadrado.

Tabela IV-6: Dados de equilíbrio e modelos de isotermas para MF

Modelo	Parâmetros	MF					
		Linear			Não linear		
		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Langmuir	$q_{\max, L}$ (mg g^{-1})	70,42	84,75	90,91	67,50	80,38	88,75
	K_L (L mg^{-1})	0,1830	0,1815	0,1360	0,2043	0,2379	0,1760
	R^2	0,9976	0,9976	0,9979	0,9689	0,9646	0,9810
	χ^2	25,3383	17,1083	5,7204	22,3988	10,3387	4,3673
Freundlich	K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	17,88	25,49	15,21	22,31	25,49	24,30
	n	3,3445	3,8730	2,4384	4,2451	3,8730	3,6255
	R^2	0,9643	0,9670	0,8051	0,9615	0,9670	0,8815
	χ^2	5,6175	10,4384	34,5887	4,7855	10,4384	22,0653
Dubinin-Radushkevich	$q_{\max, DR}$ (mg g^{-1})	145,38	213,09	313,25	128,49	164,46	191,66
	E (kJ mol^{-1})	14,1421	13,3631	12,3091	15,0996	15,1238	14,7570
	R^2	0,9888	0,9015	0,8504	0,9844	0,9688	0,9122
	χ^2	1,8411	10,5918	26,4220	1,8444	6,8946	17,3463
Langmuir-Freundlich	$q_{\max, LF}$ (mg g^{-1})				83,11	94,67	85,44
	K_{FL} (L mg^{-1})				0,1035	0,1325	0,1988
	n_{FL}				0,5678	0,6409	1,1766
	R^2				0,9968	0,9872	0,9836
	χ^2				0,5521	3,8353	2,8764

MF=carvão produzido em mufla; $q_{\max, L}$ =capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir; K_L =constante de Langmuir; K_F =constante de Freundlich; n = constante relacionada à heterogeneidade da superfície; $q_{\max, DR}$ =capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich; E =energia média de adsorção; $q_{\max, LF}$ =capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir-Freundlich; K_{FL} =constante de Langmuir-Freundlich; n_{FL} =constante de Langmuir-Freudlich relacionada à heterogeneidade da superfície; R^2 =coeficiente de determinação; χ^2 =coeficiente qui-quadrado.

Tabela IV-7: Dados de equilíbrio e modelos de isotermas para MFW

Modelo	Parâmetros	MFW					
		Linear			Não linear		
		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Langmuir	$q_{\max, L}$ (mg g ⁻¹)	30,40	40,49	47,17	28,79	36,58	41,57
	K_L (L mg ⁻¹)	0,0941	0,0818	0,0879	0,1379	0,1388	0,1796
	R^2	0,9969	0,9872	0,9839	0,9131	0,8788	0,8599
	χ^2	3,6590	11,2942	19,5502	2,3268	4,7641	6,4581
Freundlich	K_F (mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n} g ⁻¹)	6,88	9,35	1,94	9,10	10,49	12,51
	n	3,2938	3,4388	3,4795	4,2574	3,8320	3,8765
	R^2	0,7886	0,9461	0,9359	0,8720	0,9700	0,9684
	χ^2	4,7912	1,6089	0,9359	3,7162	1,4014	2,0016
Dubinin-Radushkevich	$q_{\max, DR}$ (mg g ⁻¹)	68,84	79,31	90,72	55,31	75,32	86,22
	E (kJ mol ⁻¹)	12,9099	14,1421	14,7442	14,5494	14,5218	15,2428
	R^2	0,8212	0,9634	0,9542	0,8942	0,9724	0,9675
	χ^2	4,2853	1,1827	1,9788	3,2325	1,1048	1,7030
Langmuir-Freundlich	$q_{\max, LF}$ (mg g ⁻¹)				33,34	107,73	247,84
	K_{FL} (L mg ⁻¹)				0,1050	0,0012	0,0000
	n_{FL}				0,7568	0,3430	0,2923
	R^2				0,9201	0,9721	0,9687
	χ^2				2,8380	1,2084	1,9046

MFW=carvão produzido em mufla e micro-ondas; $q_{\max, L}$ =capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir; K_L =constante de Langmuir; K_F =constante de Freundlich; n= constante relacionada à heterogeneidade da superfície; $q_{\max, DR}$ =capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich; E=energia média de adsorção; $q_{\max, LF}$ =capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir-Freundlich; K_{FL} =constante de Langmuir-Freundlich; n_{FL} =constante de Langmuir-Freudlich relacionada à heterogeneidade da superfície; R^2 =coeficiente de determinação; χ^2 =coeficiente qui-quadrado.

Conforme os dados, o modelo de Langmuir-Freundlich (ou Sips) foi o que melhor se ajustou aos dados para todos os carvões, já que apresenta os menores valores de χ^2 e coeficientes de determinação próximos a 1. Este modelo descreve tanto as características do modelo de Langmuir quanto as do modelo de Freundlich (Rouquerol et al., 1999b; Limousin et al., 2007; Worch, 2012; Rosales et al., 2016). Isto pode ser observado pelas curvas ajustadas apresentadas na Figura IV-10.

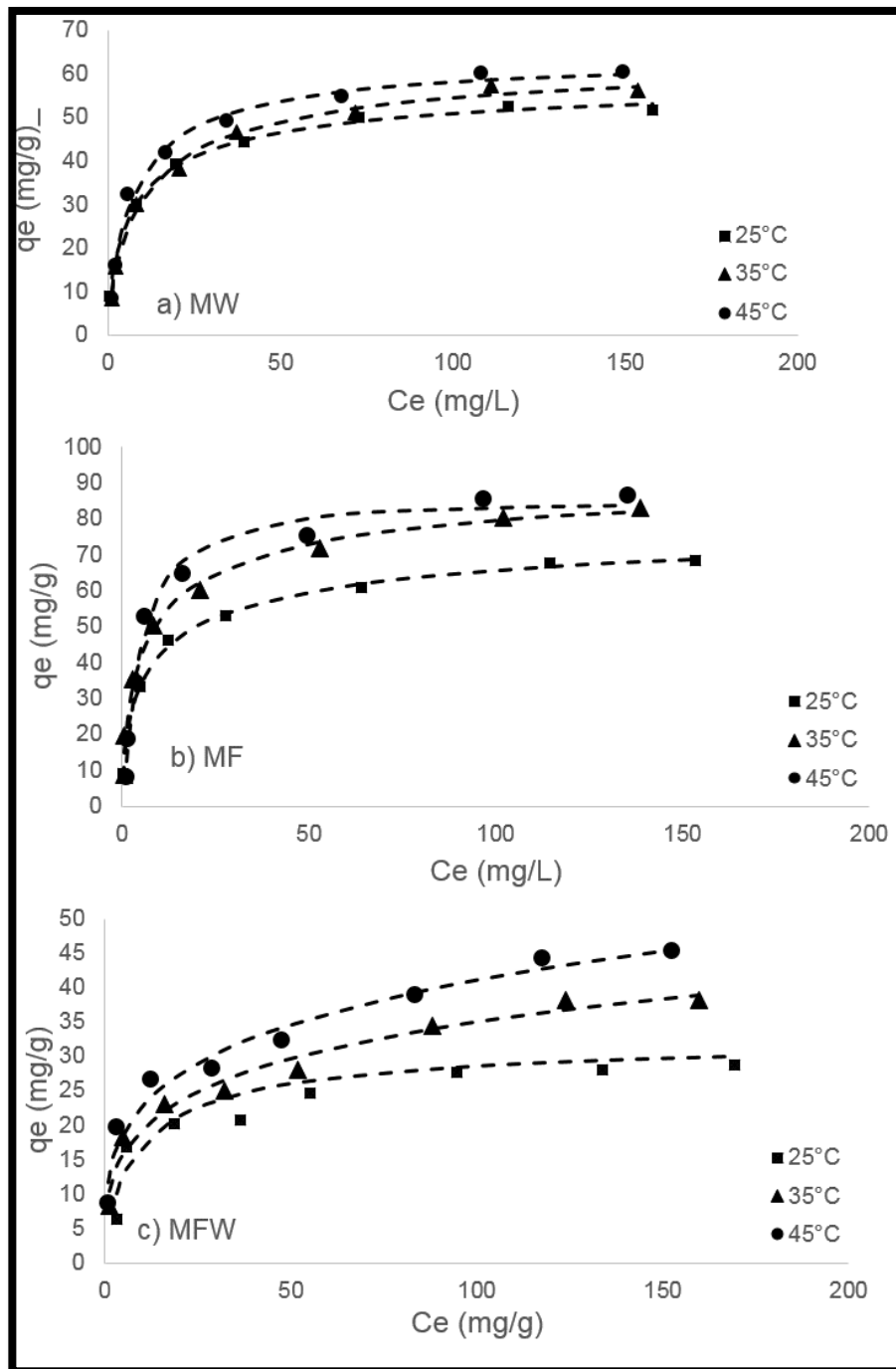


Figura IV-10: Dados experimentais e ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich para adsorção de cádmio pelos carvões ativados a) produzido em micro-ondas MW, b) produzido em mufla MF e c) produzido em mufla e micro-ondas MFW.

É interessante notar que, considerando a temperatura de 25°C e o modelo de Langmuir-Freundlich, o carvão ativado MFW apresenta a pior capacidade máxima de adsorção: 33,3 mg/g contra 60,5 mg/g para MW e 83,1 mg/g para MF. Estes resultados estão de acordo com os demais estudos de adsorção realizados neste trabalho (cinético, pH, massa, etc), com a ordem dos melhores adsorventes de

cádmio $MF > MW > MFW$. No entanto, o mesmo carvão ativado apresenta uma capacidade de adsorção muito superior aos demais carvões quando considera-se o mesmo modelo de Langmuir-Freundlich em temperaturas acima de 25°C. Observando os valores de n_{FL} , nota-se que em temperaturas acima de 25°C este parâmetro se distancia de 1 para a adsorção pelo carvão ativado MFW, ou seja, o modelo se afasta do modelo de Langmuir e se aproxima do modelo de Freundlich, que considera a superfície é como heterogênea (Jeppu e Clement, 2012). Isto pode ter ocorrido devido a mudanças na estrutura funcional ou porosa do carvão ativado com o aumento da temperatura. Portanto, o modelo de Langmuir-Freundlich pode ter superestimado a capacidade de adsorção para o carvão MFW, uma vez que o modelo de Freundlich não prevê a saturação do carvão ativado.

Correlacionando o estudo de adsorção com os resultados obtidos no método de Boehm e a estimativa da área superficial, nota-se que o carvão MW apresenta maior área superficial (considerando microporos ou mesoporos) e quantidade de grupos ácidos menor em relação aos demais carvões, apresentando capacidade de adsorção intermediária. Por outro lado, o carvão ativado MF apresentou área superficial (tanto microporos quanto mesoporos) ligeiramente menor em relação aos valores encontrados para MW e uma quantidade de grupos ácidos intermediária em relação aos demais carvões, apresentando a maior capacidade de adsorção em relação aos demais carvões. Então, comparando estes dois carvões ativados, nota-se que a quantidade de grupos ácidos influenciou mais a adsorção de cádmio do que a área superficial. Isto pode indicar que no caso do carvão MF, o fenômeno de quimissorção é predominante e por isto a quantidade de grupos funcionais influenciou mais na adsorção de cádmio a área superficial. O mesmo ocorre com o MW, onde a diminuição quase pela metade no total de agrupamentos ácidos produziu uma piora na adsorção em relação ao carvão MF.

Por sua vez, embora apresente alta quantidade de grupos ácidos em relação aos demais carvões, o carvão ativado MFW apresentou valores baixos de adsorção nos estudos realizados em temperatura ambiente. Isto pode ter ocorrido devido à baixa área superficial causada pelo processo de oxidação (Ternero-Hidalgo *et al.*, 2016) e também devido ao excesso de grupos funcionais oxigenados. Uma grande quantidade de grupos funcionais oxigenados pode levar ao aumento da hidrofiliabilidade do carvão ativado, ou seja, ao aumento das interações por ligação de hidrogênio entre o grupo funcional e as moléculas de água. Por consequência, pode

ocorrer o bloqueio do acesso à porosidade pelo adsorvato, prejudicando o processo adsorptivo (Menéndez-Díaz e Martín-Gullón, 2006).

3.4.1 Natureza da adsorção

Embora o modelo de Langmuir-Freundlich tenha representado melhor o comportamento da adsorção de cádmio pelos carvões, é possível utilizar o ajuste do modelo de Dubinin-Radushkevich para estimativa do parâmetro E (equação 1.22), uma vez que o modelo apresentou ajuste (tanto linear quanto não linear) razoável na maioria dos ensaios, com a maioria dos coeficientes de determinação maiores que 0,9 e χ^2 razoáveis.

Conforme dito anteriormente, o parâmetro E é uma estimativa da energia de adsorção e é utilizado para caracterizar a natureza da adsorção. Quando E encontra-se entre 8-16 kJ/mol, o processo de adsorção é de natureza química. Por outro lado, se $E < 8$ kJ/mol, a natureza do processo de adsorção é física (Matouq *et al.*, 2015; Abdelnaeim *et al.*, 2016).

Como os valores de E apresentam-se na faixa entre 12,3 kJ/mol e 15,2 kJ/mol, o processo envolvendo a adsorção de cádmio pelos carvões produzidos pode ser considerado predominantemente de natureza química. Este resultado está de acordo com os resultados encontrados para cinética de adsorção de cádmio pelos carvões ativados MF, MW e MFW.

3.5 Termodinâmica de adsorção

Conforme observado na Figura IV-10, o aumento da temperatura favoreceu o processo de adsorção, o que pode ser resultado do aumento da taxa de difusão na camada limite externa e nos poros, uma vez que há diminuição da viscosidade e, em alguns casos, desobstrução de poros (Nascimento *et al.*, 2014).

Na Tabela IV-8 são apresentadas as estimativas dos parâmetros termodinâmicos obtidos por meio da equação de Van't Hoff (equação 1.25) utilizando as constantes de Langmuir (K_L), Freundlich (K_F), Langmuir-Freundlich (K_{LF}) e pelo coeficiente de partição (K_p). As constantes K_L , K_F e K_{LF} foram obtidas pelo estudo de equilíbrio descrito na seção anterior, considerando o ajuste não linear. O coeficiente

de partição foi obtido conforme descrito na seção 2.2.5, onde está descrito também o modo de correção de unidades das outras constantes.

Tabela IV-8: Parâmetros termodinâmicos estimados para adsorção de Cd²⁺.

Forma linear - Van't Hoff (Ln (K) vs 1/T)													
ΔG (kJ/mol), ΔS (kJ/mol·K) e ΔH (kJ/mol)													
T (K)	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freudlich			Coeficiente de partição			
	ΔG (K _L)	ΔS (K _L)	ΔH (K _L)	ΔG (K _F)	ΔS (K _F)	ΔH (K _F)	ΔG (K _{LF})	ΔS (K _{LF})	ΔH (K _{LF})	ΔG (K _p)	ΔS (K _p)	ΔH (K _p)	
MW	298	-34.41		-46.62			-33.53			-8.91			
	308	-34.76	103.51	-3.35	-46.90	120.25	-10.49	-33.88	123.74	3.63	-9.21	0.16	39.71
	318	-36.51			-49.07			-36.05			-11.43		
MF	298	-34.83		-47.39			-33.15			-10.95			
	308	-36.39	98.49	-5.67	-48.87	118.28	-12.24	-34.89	197.05	25.65	-11.77	0.27	70.88
	318	-36.78			-49.75			-37.10			-15.44		
MFW	298	-33.86		-45.19			-33.18			-5.22			
	308	-35.01	147.86	10.31	-46.42	163.05	3.53	-22.80	-933.05	-310.90	-7.25	0.17	46.54
	318	-36.83			-48.47			-14.57			-8.14		

MW=carvão produzido em micro-ondas; MF=carvão produzido em mufla; MFW=carvão produzido em mufla e micro-ondas; ΔG = variação da energia livre; ΔS = variação da entropia ΔH = variação da entalpia; As constantes entre parênteses indicam que foram utilizadas para os cálculos, sendo K_L=constante de Langmuir (com correção de unidades); K_F=constante de Freundlich (com correção de unidades); K_{LF}=constante de Langmuir-Freundlich (com correção de unidades); K_p=coeficiente de partição, (sem correção de unidades).

Pela avaliação qualitativa, nota-se que apenas o estudo considerando o coeficiente de partição foi coerente com os resultados experimentais, uma vez que o processo de adsorção foi favorecido pelo aumento da temperatura (endotérmico) e o estudo envolvendo os coeficientes de Langmuir e Freundlich caracterizou o processo como exotérmico para os carvões MF e MW, e o estudo envolvendo os coeficiente de Langmuir-Freundlich caracterizou o processo como exotérmico para MFW.

Desta forma, as considerações seguintes serão relacionadas aos resultados obtidos pelo uso do coeficiente de partição (Figura IV-11).

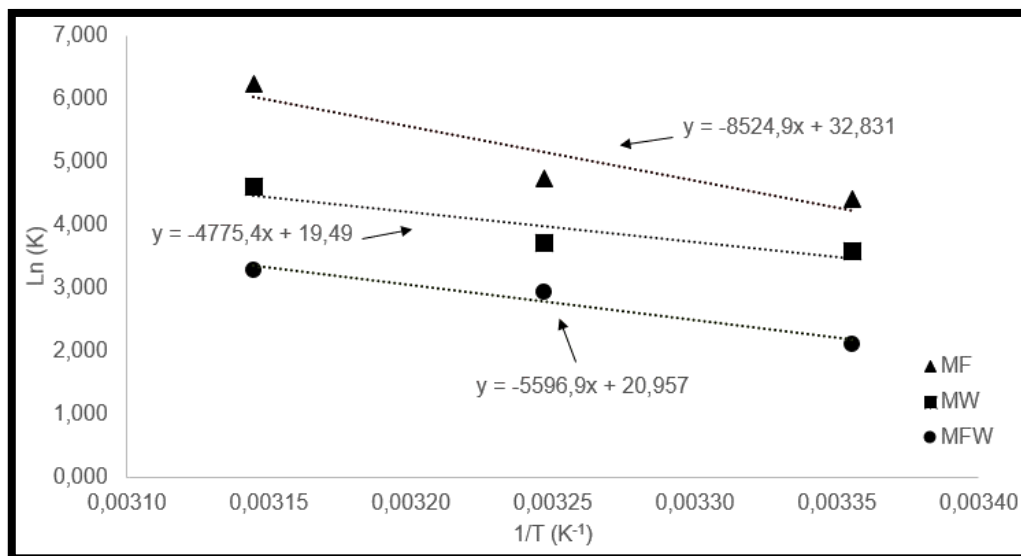


Figura IV-11: Aplicação da equação de Van't Hoff para os carvões MF, MW e MFW. Constante de equilíbrio K utilizada: coeficiente de partição.

Os valores de $\Delta G < 0$ mostram que o processo de adsorção é espontâneo, sendo a adsorção pelo carvão MF o que apresentou processo mais favorável pois apresentam os menores valores. Além disso, os valores ΔH indicam a dependência do processo de adsorção frente a temperatura, mostrando que o processo envolvendo o carvão ativado em MF é o mais endotérmico, seguido pelo carvão ativado MFW e pelo MW (Tran *et al.*, 2016).

Os valores de $\Delta S > 0$ podem indicar um aumento na entropia na superfície sólido/líquido, caracterizado por um processo dissociativo que pode ser atribuído à mudanças estruturais no adsorvado e/ou adsorvente (Nascimento *et al.*, 2014; Tran *et al.*, 2016). Entretanto, outros estudos envolvendo solvatação e demais contribuições são necessários para determinar a razão do aumento da entropia nestes casos.

Cabe ressaltar que este estudo é apenas uma estimativa, cujo o objetivo não foi somente a obtenção dos parâmetros em si, mas também avaliar o uso das diversas constantes de adsorção relatadas na literatura.

3.6 Ensaios preliminares: Adsorção de outros metais e seletividade

Na Figura IV-12 estão apresentados os resultados para adsorção monometálica de diversos metais nas mesmas condições operacionais. Observa-se que a adsorção de chumbo é favorecida em todos carvões ativados, seguida pela adsorção de cádmio e cobre. O carvão ativado que apresentou melhor performance na adsorção dos metais estudados foi o MF, seguido pelo MW e MFW.

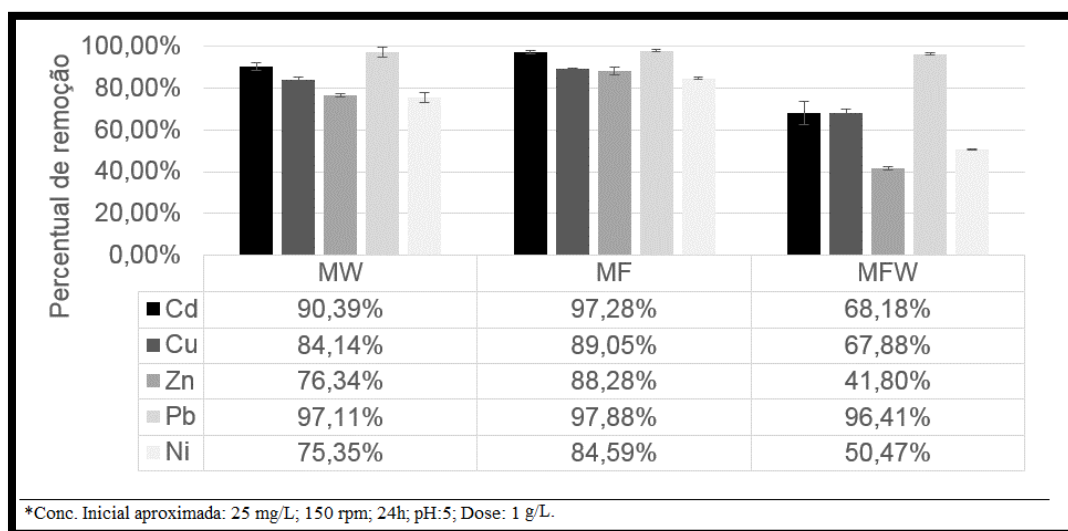


Figura IV-12: Ensaios de adsorção monoelementar.

Uma vez que efluentes normalmente podem conter diversos metais, é importante avaliar a adsorção em um ambiente de competição. Os resultados para o estudo multielementar encontram-se na Figura IV-13.

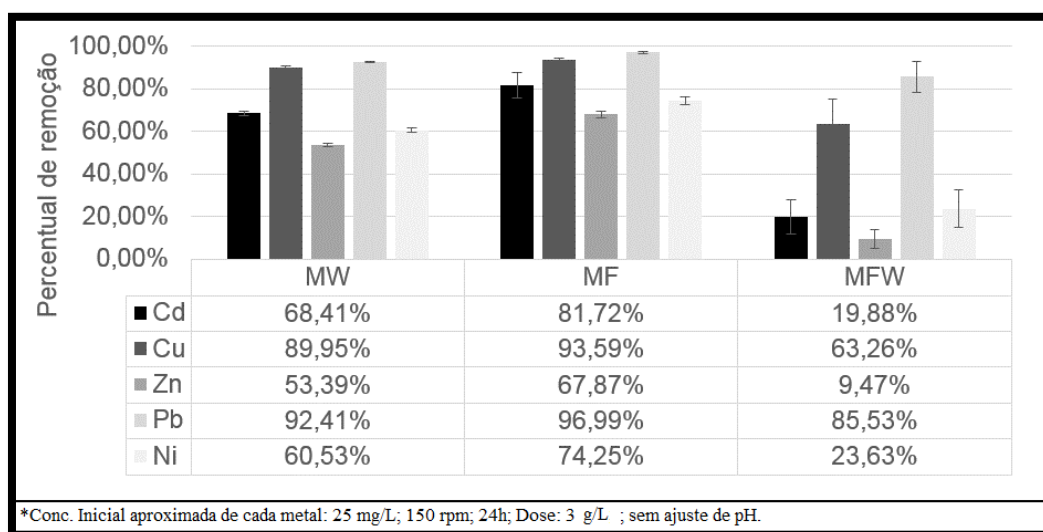


Figura IV-13: Ensaios de adsorção multielementar.

Os resultados mostram uma certa seletividade dos carvões ativados em adsorver chumbo, e cobre, visto que os valores para adsorção destes metais em sistema multi e monoelementar caíram pouco. Nota-se também que a adsorção de cádmio é altamente afetada pela presença dos demais íons, principalmente no carvão MFW, assim como ocorreu para zinco. A adsorção de níquel foi afetada de forma moderada.

4 Conclusões

Os ensaios de adsorção mostraram os impactos das diferentes características físico-químicas na adsorção de cádmio pelos carvões ativados. O pH ótimo de adsorção para cada carvão ativado é distinto, sendo pH=4 para MFW, pH=5 para MW e pH=7 para MF.

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu os dados da cinética de adsorção de todos os carvões, indicando que o processo de adsorção é de natureza química. Além disso, foi possível verificar por meio da aplicação do modelo de difusão intrapartícula e do modelo de Boyd que o mecanismo de adsorção é dominado por outros fenômenos além da difusão intrapartícula, sendo a difusão pelo filme o mecanismo que controla o processo de adsorção.

Os ensaios de equilíbrio mostraram que o modelo que melhor descreve os dados de isotermas é o de Langmuir-Freundlich. Em temperatura ambiente, a performance dos carvões em termos de capacidade máxima de adsorção de cádmio foi 33,3 mg/g para MFW, 60,5 mg/g para MW e 83,1 mg/g para MF. Já em temperaturas maiores, houve mudança no comportamento dos carvões em termos de capacidade de adsorção para MFW, que apresentou as maiores capacidades máximas de adsorção, indicando possível mudança na estrutura funcional deste carvão com aumento da temperatura. Ainda dentro de equilíbrio de adsorção, por meio do modelo de Dubinin-Radushkevich mostrou-se mais uma vez que o processo de adsorção é predominantemente de natureza química.

O estudo termodinâmico de adsorção mostrou que o uso das constantes de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich não foram adequadas para os cálculos, sendo viável utilizar a constante de partição para tal fim. Assim, os parâmetros

obtidos mostraram que para todos os carvões o processo de adsorção de cádmio é favorável, endotérmico e com aumento da entropia, este último podendo estar associado à mudanças estruturais. O carvão que apresentou maior influência da temperatura e maior espontaneidade no processo de adsorção foi o MF.

Por fim, os ensaios multi e monometálico de diversas espécies metálicas mostrou um alto potencial dos carvões ativados em adsorver outros metais, em especial chumbo e cobre. O carvão com melhores performances foi o MF, seguido pelo MW e MFW. A presença de outros metais influenciou bastante adsorção de cádmio por todos os carvões, sendo mais evidente no carvão MFW. Entretanto, para maiores entendimentos a respeito da adsorção de outros metais e o efeito da competição, são necessários mais estudos.

CONCLUSÕES INTEGRADAS

O método de Taguchi foi aplicado com sucesso na produção otimizada de carvões ativados com o foco na adsorção de cádmio. Por meio do método, foi possível ainda avaliar diversos parâmetros e indicar quais as maiores influências e cada tipo de tratamento térmico na produção de carvão ativado para adsorção de cádmio, sendo a potência para os carvões produzidos em micro-ondas, a razão de impregnação para os carvões produzidos em mufla e em combinação mufla-micro-ondas.

O carvão ativado produzido em mufla apresentou propriedades “equilibradas” em relação aos demais, como área superficial intermediária e quantidade de grupos funcionais ácidos e básicos também intermediária. O percentual de carbono foi maior para este carvão ativado, o pH no ponto de carga zero foi próximo à neutralidade. Estas características levaram este carvão ativado a ser o melhor em termos de adsorção de cádmio, além de possuir maior estabilidade térmica.

Por outro lado, a ativação em micro-ondas após carbonização em mufla levou a um carvão ativado com grande quantidade de sítios ácidos em relação aos demais. Entretanto, este carvão ativado apresentou a menor área superficial e porosidade, menor quantidade de carbono, menor estabilidade térmica em atmosfera oxidante e outras propriedades que ao final conferiram a este carvão a pior performance em termos de adsorção.

Por fim, conclui-se que o carvão ativado produzido em micro-ondas apresentou a maior área superficial estimada, o carvão produzido em mufla apresentou as maiores capacidades máximas de adsorção em temperatura ambiente e o carvão produzido em mufla mas ativado em micro-ondas apresentou as melhores características químicas de superfície com vistas à adsorção de metais, com alta quantidade de grupos ácidos. Assim, é viável utilizar cascas de café como precursor para produção de carvão ativado utilizando ácido nítrico como agente ativador e diferentes tratamentos térmicos, sendo os melhores resultados para os carvões ativados produzidos em etapa única em mufla ou micro-ondas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos de adsorção em coluna para avaliar o desempenho dos carvões ativados em fluxo;
- Avaliar a reutilização dos adsorventes por meio de estudos de regeneração dos carvões em batelada e em fluxo;
- Realizar estudos semelhantes em precursores e ativadores químicos diferentes dos apresentados neste trabalho para comparar o efeito do tratamento térmico na produção de adsorventes em geral;
- Avaliar os custos de produção em cada tratamento térmico de maneira a obter informações a respeito de viabilidade econômica;
- Estudar o desempenho dos carvões ativados preparados neste trabalho na adsorção de outras espécies químicas, como corantes e ânions metálicos.

REFERÊNCIAS

ABBAS, A. F.; AHMED, M. J. Mesoporous activated carbon from date stones (*Phoenix dactylifera* L.) by one-step microwave assisted K₂CO₃ pyrolysis. **Journal of Water Process Engineering**, v. 9, p. 201-207, 2// 2016. ISSN 2214-7144. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714416300071> >.

ABDELNAEIM, M. Y. et al. Impact of chemical activation on the adsorption performance of common reed towards Cu(II) and Cd(II). **International Journal of Mineral Processing**, v. 157, p. 80-88, 12/10/ 2016. ISSN 0301-7516. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751616302095> >.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York.: Wiley, 1997.

AHMAD, M. A.; RAHMAN, N. K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 154-161, 5/15/ 2011. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711003500> >.

AHMED, M. J. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 89-99, 3// 2016. ISSN 2213-3437. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343715300270> >.

ALAYA, M. N. et al. Adsorption Properties of Activated Carbons Prepared from Olive Stones by Chemical and Physical Activation. **Adsorption Science & Technology**., v. 18, n. 1, p. 27-42., 2000a. Disponível em: < <http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1260/0263617001493251> >.

_____. Adsorption Properties of Activated Carbons Prepared from Olive Stones by Chemical and Physical Activation. **Adsorption Science & Technology**., v. 18, n. 1, p. 27-42., 2000b. Disponível em: < <http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1260/0263617001493251> >.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174-185, 6// 2016. ISSN 0167-7322. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216301647> >.

ANGIN, D.; ALTINTIG, E.; KÖSE, T. E. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 542-549, 11// 2013. ISSN

0960-8524. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413014223> >.

ARMAROLI, T.; BÉCUE, T.; GAUTIER, S. Diffuse reflection infrared spectroscopy (DRIFTS): Application to the *in situ* Analysis of Catalysts. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 59, n. 2, p. 215-237, 2004. Disponível em: <
http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/pdf/2004/02/armaroli_vol59n2.pdf >.

ASTM. **ASTM D4607-84: Standart Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon**. Philadelphia, PA, USA.: ASTM Committee on Standards. 2006.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, p. 233-243, 11/15/ 2011. ISSN 1385-8947. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711011739> >.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361-377, 10// 2011. ISSN 1878-5352. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210001334> >.

BARBOZA, A. C. R. N. et al. Aquecimento em forno microondas:Desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova.**, v. 24, n. 6, p. 901-904, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BARTON, S. S.; DACEY, J. R.; EVANS, M. J. B. Surface oxides on porous carbon. **Colloid and Polymer Science**, v. 260, n. 7, p. 726-731, 1982// 1982. ISSN 1435-1536. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/BF01414660> >.

BASU, M.; GUHA, A. K.; RAY, L. Adsorption Behavior of Cadmium on Husk of Lentil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 106, p. 11-22, 2// 2017. ISSN 0957-5820. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582016302956> >.

BERGER, A. H.; BHOWN, A. S. Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption. **Energy Procedia**, v. 4, p. 562-567, 2011/01/01 2011. ISSN 1876-6102. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610211000919> >.

BERMÚDEZ, J. M. et al. Energy consumption estimation in the scaling-up of microwave heating processes. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensificaton.**, v. 95, p. 1-8, 2015. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270115300143> >.

BESTANI, B. et al. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8441-8444, 11// 2008. ISSN 0960-

8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852408001983> >.

BIGGAR, J. W.; CHEUNG, M. W. Adsorption of Picloram (4-Amino-3,5,6-Trichloropicolinic Acid) on Panoche, Ephrata and Palouse Soils: A Thermodynamic Approach to the Adsorption Mechanism. **Soil Science Society of American Journal.**, v. 37, n. 6, 1973.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-x em cristais.**: Universidade Federal do Ceará. 2000.

BOEHM, H.-P. Chapter Thirteen - Surface Chemical Characterization of Carbons from Adsorption Studies. In: (Ed.). **Adsorption by Carbons.** Amsterdam: Elsevier, 2008. p.301-327. ISBN 978-0-08-044464-2.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994/01/01 1994. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622394900310> >.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERSJR, L. S. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 11, p. 2836-2848, Nov., 1947 1947. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01203a066#citing> >.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023#citing> >.

CAN, N.; ÖMÜR, B. C.; ALTINDAL, A. Modeling of heavy metal ion adsorption isotherms onto metallophthalocyanine film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 237, p. 953-961, 12// 2016. ISSN 0925-4005. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516310607> >.

CHAUDHRY, S. A.; KHAN, T. A.; ALI, I. Adsorptive removal of Pb(II) and Zn(II) from water onto manganese oxide-coated sand: Isotherm, thermodynamic and kinetic studies. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 3, n. 3, p. 287-300, 9// 2016. ISSN 2314-808X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2314808X16300161> >.

CHEN, T. et al. Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 134, p. 286-293, 9// 2015. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515003914> >.

CHEN, Y. et al. On the preparation and characterization of activated carbon from mangosteen shell. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 5, p. 837-842, 9// 2011. ISSN 1876-1070. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107011000083> >.

Consórcio Pesquisa Café p. Informe estatístico, 2016. Disponível em: < http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/informe_estatistico/Informe_Estat%C3%ADstico_do_Cafe_Outubro%202016.xlsx >. Acesso em: Nov., 2016.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press., 1999.

DABEK, L. Microwave regeneration of activated carbon. **Environmental Protection Engineering.**, v. 33, n. 2, 2007. Disponível em: < <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BPW8-0006-0064> >.

DAVIS, A. P. **Two new species of Coffea L. (Rubiaceae) from northern Madagascar.**: *Adansonia*. v. 23: p. 337-345 p. 2001.

DOBLE, M.; KUMAR, A. CHAPTER 13 - Treatment of Waste from Metal Processing and Electrochemical Industries. In: (Ed.). **Biotreatment of Industrial Effluents**. Burlington: Butterworth-Heinemann, 2005. p.145-155. ISBN 978-0-7506-7838-4.

DUAN, X. et al. Synthesis of activated carbon fibers from cotton by microwave induced H₃PO₄ activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 70, p. 374-381, 1// 2017. ISSN 1876-1070. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107016304266> >.

DUBININ, M. M. The potencial theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. **Chemical Reviews.**, v. 60, n. 2, p. 235-241., 1960.

_____. Modern state of the theory of volume filling of micropore adsorbents during adsorption of gases and steams on carbon adsorbents. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 39, p. 1305-1317., 1965.

DURÁN-JIMÉNEZ, G. et al. New oxygenated carbonaceous adsorbents prepared by combined radiant/microwave heating for the removal of Pb²⁺ in aqueous solution. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 599-605, 5// 2015. ISSN 0165-2370. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237015300115> >.

FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2043-2052, 4// 2004. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404000570> >.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. 3 - Kinetics of Adsorption. In: (Ed.). **Adsorption Processes for Water Treatment**: Butterworth-Heinemann, 1987. p.65-122. ISBN 978-0-409-90000-2.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: Effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 57-65, 3/1/

2012. ISSN 1385-8947. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711016354> >.

FRANCA, A. S. et al. Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 1068-1074, 2// 2010. ISSN 0960-8524. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409011687> >.

FREUNDLICH, H. **Kapillarchemie**. Leipzig, Germany.: 1909.

GHOSH, P.; VENKATACHALAPATHY, N. Processing and Drying of Coffee - A review. **International Journal of Engineering Research and Technology**, v. v. 3, n. 12, p. 784-794, 2014.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974/06/01 1974. ISSN 0021-9797. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979774902525> >.

GOERTZEN, S. L. et al. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1252-1261, 4// 2010. ISSN 0008-6223. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309007854> >.

GORGULHO, H. F. et al. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**, v. 46, n. 12, p. 1544-1555, 10// 2008. ISSN 0008-6223. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622308003242> >.

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

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, n. 1-3, p. 12-19, 3/23/ 2007. ISSN 1387-1811. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181106004288> >.

HADI, M. et al. Prediction of optimum adsorption isotherm: comparison of chi-square and Log-likelihood statistics. **Desalination and Water Treatment**, v. 49, n. 1-3, p. 81-94, 2012/11/01 2012. ISSN 1944-3994. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2012.708202> >.

HASANY, O. T.; CHAUDHARY, M. H. Sorption potential of Hare River sand for the removal of antimony from acid aqueous solution. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 47, n. 4, p. 467-471, 1996.

HELLSTROM, L. et al. Cadmium exposure and end-stage renal disease. **Am J Kidney Dis**, v. 38, n. 5, p. 1001-8, Nov 2001. ISSN 0272-6386.

HILL, A.; MARSH, H. A study of the adsorption of iodine and acetic acid from aqueous solutions on characterized porous carbons. **Carbon**, v. 6, n. 1, p. 31-39, 1968/02/01 1968. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622368900481> >.

HO, Y.-S. Selection of optimum sorption isotherm. **Carbon**, v. 42, n. 10, p. 2115-2116, // 2004. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622304002155> >.

_____. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, 8/25/ 2006. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406000021> >.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Sorption of heavy metals from waste streams by peat**. 1995. (Ph.D.). University of Birmingham, Birmingham, U.K.

_____. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998/06/01 1998. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0923046798000761> >.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, n. 1, p. 1-33, 2002// 2002. ISSN 1573-2932. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1023/A:1021304828010> >.

HOSEINZADEH HESAS, R. et al. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 1-11, 3// 2013. ISSN 0165-2370. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237012002811> >.

IARC. **Cadmium and cadmium compounds**. In: **Beryllium, Cadmium, Mercury and Exposure in the Glass Manufacturing Industry**. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon: International Agency for Research on Cancer. 58: 119-237 p. 1993.

ISSA, A. A. et al. Fast activation of natural biomasses by microwave heating. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 230-238, 1/25/ 2015. ISSN 1226-086X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14001142> >.

JARUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **Br Med Bull**, v. 68, p. 167-82, 2003. ISSN 0007-1420 (Print) 0007-1420.

JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 129-130, p. 46-53, 3/15/ 2012. ISSN 0169-7722. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169772211001434> >.

JONES, D. A. et al. Microwave heating applications in environmental engineering - A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 34, p. 75-90, 2002.

KAEWPRASIT, C. et al. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: part I. Methodology. **The Journal of Cotton Science**, v. 2 p. 164-173, 1998. Disponível em: < <http://intranet.cotton.org/journal/1998-02/4/upload/jcs02-164.pdf> >.

KAN, Y. et al. The application of activated carbon produced from waste printed circuit boards (PCBs) by H₃PO₄ and steam activation for the removal of malachite green. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 541-549, 1/15/ 2015. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714012339> >.

KHAN, A. A.; SINGH, R. P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ forms. **Colloids and Surfaces**, v. 24, n. 1, p. 33-42, 1987/05/01 1987. ISSN 0166-6622. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166662287802597> >.

KIM, T.; LEE, J.; LEE, K. Microwave heating of carbon-based solid materials. **Carbon Letters**, v. 15, n. 1, p. 15-24, 2014.

KIM, Y. S. et al. A simple method for determining the neutralization point in Boehm titration regardless of the CO₂ effect. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3315-3323, 8// 2012. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622311009766> >.

KIRUBA, U. P. et al. Characteristics of thermodynamic, isotherm, kinetic, mechanism and design equations for the analysis of adsorption in Cd(II) ions-surface modified Eucalyptus seeds system. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 6, p. 2957-2968, 11// 2014. ISSN 1876-1070. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107014002338> >.

KRAHNSTÖVER, T.; PLATTNER, J.; WINTGENS, T. Quantitative detection of powdered activated carbon in wastewater treatment plant effluent by thermogravimetric analysis (TGA). **Water Research**, v. 101, p. 510-518, 9/15/ 2016. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135416304444> >.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 721-726, 8/25/ 2006. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406000227> >.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. v.24, p. 1-39., 1898.

LAKSACI, H. et al. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, p. 254-262, 3/20/ 2017. ISSN 0959-6526. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617301178> >.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. . **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEE, C.-G. et al. Removal of copper, nickel and chromium mixtures from metal plating wastewater by adsorption with modified carbon foam. **Chemosphere**, v. 166, p. 203-211, 1// 2017. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653516312942> >.

LEITE, D. O.; PRADO, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o ensino médio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 2, p. 9, 2012. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/rbef/v34n2/v34n2a15.pdf> >.

LI, D. et al. Microwave thermal remediation of crude oil contaminated soil enhanced by carbon fiber. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 1290-1295., 2009.

LI, Q.; CHAI, L.; QIN, W. Cadmium(II) adsorption on esterified spent grain: Equilibrium modeling and possible mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 173-180, 7/15/ 2012. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712005669> >.

LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249-275, 2// 2007. ISSN 0883-2927. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292706002629> >.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova.**, v. 27, n. 4, p. 670-673., 2004. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000400025&script=sci_abstract&tlng=pt >.

MALASH, G. F.; EL-KHAIARY, M. I. Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 256-263, 10/1/ 2010. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710006789> >.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. CHAPTER 2 - Activated Carbon (Origins). In: (Ed.). **Activated Carbon**. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006a. p.13-86. ISBN 978-0-08-044463-5.

_____. CHAPTER 4 - Characterization of Activated Carbon. In: (Ed.). **Activated Carbon**. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006b. p.143-242. ISBN 978-0-08-044463-5.

_____. CHAPTER 5 - Activation Processes (Thermal or Physical). In: (Ed.). **Activated Carbon**. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006c. p.243-321. ISBN 978-0-08-044463-5.

MASHHADI, S. et al. Rapid removal of Hg (II) from aqueous solution by rice straw activated carbon prepared by microwave-assisted H₂SO₄ activation: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p. 144-153, 3// 2016. ISSN 0167-7322. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215311624> >.

MATOUQ, M. et al. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 775-784, 6// 2015. ISSN 2213-3437. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343715000755> >.

MCKAY, G.; HO, Y. S.; NG, J. C. Y. Biosorption of Copper from Waste Waters: A Review. **Separation & Purification Reviews**, v. 28, n. 1, p. 87-125, 1999/01/01 1999. ISSN 1542-2119. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1080/03602549909351645> >.

MENÉNDEZ-DÍAZ, J. A.; MARTÍN-GULLÓN, I. Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production. **Interface Science and Technology**, v. 7, p. 1-47, 2006/01/01 2006. ISSN 1573-4285. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1573428506800104> >.

MILONJIĆ, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society.**, v. 72, n. 12, p. 1363-1367., 2007.

_____. Comments on “removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite”, by X. Shuibo, Z. Chun, Z. Xinghuo, Y. Jing, Z. Xiaojian, W. Jingsong. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 100, n. 10, p. 921-922, 10// 2009. ISSN 0265-931X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X09001325> >.

MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1–3, p. 15-25, 7/14/ 2004. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775704001992> >.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F. **Estatística aplicada à engenharia**. 2. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2004.

MORENO-CASTILLA, C. et al. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. **Carbon**, v. 36, n. 1, p. 145-151, 1998/01/01 1998. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622397001711> >.

MORRIS, J. C.; WEBER JR, W. J. REMOVAL OF BIOLOGICALLY-RESISTANT POLLUTANTS FROM WASTE WATERS BY ADSORPTION A2 - SOUTHGATE, B.A. In: (Ed.). **Advances in Water Pollution Research**: Pergamon, 1964. p.231-266. ISBN 978-1-4832-8391-3.

MUSSATTO, S. I. et al. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661, 2011// 2011. ISSN 1935-5149. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-011-0565-z> >.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, Ceará-Brasil.: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014. 256.

NEWCOMBE, G.; HAYES, R.; DRIKAS, M. Granular activated carbon: Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 78, p. 65-71, 1993/10/15 1993. ISSN 0927-7757. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927775793803112> >.

NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 472-476, 2011. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000300020 >.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 87-94, 6/15/ 2009. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408014246> >.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Conventional and Non-Conventional Thermal Processing for the Production of Activated Carbons from Agro-Industrial Wastes. In: (Ed.). **Activated Carbons: Classifications, Properties and Applications**.: Nova Science Publishers, 2011. p.205-238.

_____. Chapter 31 - An Overview of the Potential Uses for Coffee Husks A2 - Preedy, Victor R. In: (Ed.). **Coffee in Health and Disease Prevention**. San Diego: Academic Press, 2015. p.283-291. ISBN 978-0-12-409517-5.

PERKIN-ELMER. **Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy**.: The Perkin-Elmer Corporation. 1996.

PRAHAS, D. et al. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, n. 1-3, p. 32-42, 7/1/ 2008. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894707006018> >.

PREVÉY, P. S. **X-ray diffraction characterizatón of crystallinity and phase composition in plasma-sprayed hydroxylapatite coatings.** Ohio.: Lambda Research 2000.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009// 2009. ISSN 1862-1775. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1631/jzus.A0820524> >.

RADUSHKEVICH, L. V. Potential theory of sorption and structure of carbons. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 23, p. 1410-1420., 1949.

RAMOS, P. H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. . **Química Nova.**, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009. Disponível em: < www.scielo.br/pdf/qn/v32n5/v32n5a11.pdf >.

REICHENBERG, D. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. **Journal of The American Chemical Society**, v. 75, n. 3, p. 589-597, Feb., 1953. 1953. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01099a022> >.

RIBEIRO, R. F. L. et al. Production of activated carbon from biodiesel solid residues: An alternative for hazardous metal sorption from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 162, p. 123-131, 10/1/ 2015. ISSN 0301-4797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030147971530075X> >.

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 76, n. 12, p. 1209-1215, 2001. ISSN 1097-4660. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.506> >.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76–77, p. 271-294, 7/1/ 1998. ISSN 0001-8686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868698000499> >.

ROSALES, E. et al. Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent chromium. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 101, p. 61-71, 5// 2016. ISSN 0957-5820. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582016000586> >.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. CHAPTER 1 - Introduction. In: (Ed.). **Adsorption by Powders and Porous Solids.** London: Academic Press, 1999a. p.1-26. ISBN 978-0-12-598920-6.

_____. CHAPTER 5 - Adsorption at the Liquid–Solid Interface: Thermodynamics and Methodology. In: (Ed.). **Adsorption by Powders and Porous Solids.** London: Academic Press, 1999b. p.117-163. ISBN 978-0-12-598920-6.

_____. CHAPTER 6 - Assessment of Surface Area. In: (Ed.). **Adsorption by Powders and Porous Solids**. London: Academic Press, 1999c. p.165-189. ISBN 978-0-12-598920-6.

ROUQUEROL, J. et al. Guidelines for the Characterization of Porous Solids. In: J. ROUQUEROL, F. R.-R. K. S. W. S. A. K. K. U. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 87, 1994. p.1-9. ISBN 0167-2991.

SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 240, n. 1, p. 252-258, 2001/08/01 2001. ISSN 0021-9797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979701975964> >.

SAMAN, N. et al. High removal efficacy of Hg(II) and MeHg(II) ions from aqueous solution by organoalkoxysilane-grafted lignocellulosic waste biomass. **Chemosphere**, v. 171, p. 19-30, 3// 2017. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653516317696> >.

SANTOS, M. A.; CHALFOUN, S. M.; PIMENTA, C. J. Influência do processamento por via úmida e tipos de secagem sobre a composição, físico-química e química do café (*Coffea arabica* L.). **Ciência e Agrotecnologia [Online]**. v. v. 33, n. 1, p. p. 213-218., 2009. Disponível em: < www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-70542009000100030 >.

SCHETTINO JR., M. A. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir de casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000700031 >.

SEIDAL, K. et al. Fatal cadmium-induced pneumonitis. **Scand J Work Environ Health**, v. 19, n. 6, p. 429-31, Dec 1993. ISSN 0355-3140 (Print) 0355-3140.

SELVARAJU, G.; BAKAR, N. K. A. Production of a new industrially viable green-activated carbon from Artocarpus integer fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 989-999, 1/10/ 2017. ISSN 0959-6526. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261631397X> >.

SHINN, J. H. From coal to single-stage and two-stage products: a reactive model of coal structure. **Fuel**, v. 63, n. 9, p. 1187-1196., 1984.

SIMAY, A. et al. Preparation of activated carbon from the by-products of agricultural industry. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**., v. 28, n. 3-4, p. 293-297, 1984. Disponível em: < <https://pp.bme.hu/ch/article/view/2911> >.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490-465., 1948.

SOUZA, J. S.; FERRÃO, M. F. Aplicações da espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de medicamentos contendo diclofenaco de potássio. Parte I: Dosagem por regressão multivariada. **Brazilian journal of Pharmaceutical Sciences.**, v. 42, n. 3, p. 438-445., 2006. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/rbcf/v42n3/a13v42n3.pdf> >.

STAESSEN, J. A. et al. Environmental exposure to cadmium, forearm bone density, and risk of fractures: prospective population study. Public Health and Environmental Exposure to Cadmium (PheeCad) Study Group. **Lancet**, v. 353, n. 9159, p. 1140-4, Apr 3 1999. ISSN 0140-6736 (Print) 0140-6736.

STUART, B. H. Introduction. In: (Ed.). **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. p.1-13. ISBN 9780470011140.

TAGUCHI, G. **Introduction to quality engineering: designing quality into products and processes**. 6. Tokyo.: Asian Productivity Organization., 1986.

TAN, I. A. W. et al. Adsorption behavior of cadmium ions onto phosphoric acid-impregnated microwave-induced mesoporous activated carbon. **Journal of Water Process Engineering**, v. 14, p. 60-70, 12// 2016. ISSN 2214-7144. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714416302914> >.

TAVLIEVA, M. P. et al. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 409, p. 112-122, 11/1/ 2013. ISSN 0021-9797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979713006930> >.

TERNERO-HIDALGO, J. J. et al. Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: Influence of phosphorus surface groups. **Carbon**, v. 101, p. 409-419, 5// 2016. ISSN 0008-6223. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316301087> >.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. 3 - Fundamentals of adsorption equilibria. In: (Ed.). **Adsorption Technology & Design**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. p.31-65. ISBN 978-0-7506-1959-2.

THOMPSON, M. **CHNS Elemental Analysers- Amf Technical Briefs**: Analytical Methods Committee. 2008.

TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; CHAO, H.-P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671-2682, 9// 2016. ISSN 2213-3437. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343716301786> >.

TSECHANSKY, L.; GRABER, E. R. Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration. **Carbon**, v. 66, p. 730-733, 1//

2014. ISSN 0008-6223. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622313008981> >.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438-462, 1/15/ 2017. ISSN 1385-8947. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716312670> >.

USEPA., U. S. E. P. A.-. **Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils and oils.** EPA SW 846 3051a. 2007.

VAN BEMMELEN, J. M. Die Adsorptionverbindungen und das Adsorptionvermögen der Ackererde. **Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen**, v. 35, p. 69-136., 1888.

VARMA, G. V.; SINGH, R. K.; SAHU, V. A comparative study on the removal of heavy metals by adsorption using fly ash and sludge: A review. **International Journal of Application or Innovation in Engineering and Management.**, v. v. 2, n. Issue 7, 2013.

VINCENT, J. C. **Green Coffee Processing.** Coffee: Springer Netherlands. 2: 1-33 p. 1987.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa.** 5. São Paulo.: Mestre Jou, 1981.

WANG, L.-G.; YAN, G.-B. Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals. **Desalination**, v. 274, n. 1-3, p. 81-90, 7/1/ 2011. ISSN 0011-9164. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411001093> >.

WANG, Y. et al. Functionalized metal-organic framework as a new platform for efficient and selective removal of cadmium(ii) from aqueous solution. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 29, p. 15292-15298, 2015. ISSN 2050-7488. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA03201F> >.

WINTGENS, J. N. **Coffee: Growing, Processing, Sustainable Production.** 2nd. Wiley-VCH, 2012.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes and modeling.** Alemanha.: Walter de Gruyter GmbH., 2012. 344.

XIA, H. et al. Microwave assisted regeneration of spent activated carbon from petrochemical plant using response surface methodology. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 1, p. 137-146, 2015// 2015. ISSN 1573-4854. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1007/s10934-014-9880-x> >.

YAO, S. et al. Removal of Pb(II) from water by the activated carbon modified by nitric acid under microwave heating. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 463, p. 118-127, 2/1/ 2016. ISSN 0021-9797. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979715302927> >.

YAO, X.; LI, H.; LIU, Z. Thermal stability of oxygen-containing functional groups on activated carbon surfaces in thermal oxidative environment. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 47, n. 1, p. 21-27, 2014.

YUEN, F. K.; HAMEED, B. H. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 149, n. 1–2, p. 19-27, 7/30/ 2009. ISSN 0001-8686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868608002133> >.

ZABANIOTOU, A. et al. Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 10, p. 2433-2444, 5// 2008. ISSN 0360-3199. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319908002231> >.

ZHOU, Y.; ZHANG, L.; CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 739-762, 12// 2015. ISSN 0167-7322. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215307996> >.

ANEXO A

DADOS DE EQUILÍBRIO E SUPERFÍCIE DE RESPOSTA REFERENTES AOS EXPERIMENTOS DE PRODUÇÃO OTIMIZADA DE CARVÕES ATIVADOS PELA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE TAGUCHI

TABELA A1 :DADOS DE EQUILÍBRIO CARVÕES MF

Carvões ativados produzidos em mufla - MF														
1					4					7				
c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)
0.2157	8.3553	0.9237	36.1923	0.3729	0.5440	8.0267	0.9337	57.7332	0.3050	0.7243	7.8467	0.9929	58.5809	0.2834
1.6113	15.8007				1.3407	16.0713				1.3193	16.0927			
9.4790	22.9817				3.1087	29.3513				3.2150	29.2457			
37.3143	32.1543				20.5750	48.8937				19.7340	49.7370			
100.4237	38.1947				85.2007	53.4183				84.7623	53.8563			
249.6490	37.2827				227.4330	59.4380				227.2673	59.6647			
2					5					8				
c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)
0.5027	8.0680	0.9866	58.5080	0.3537	0.5933	7.9773	0.9954	65.9639	0.2091	0.7800	7.7910	0.9567	57.5494	0.3245
0.8583	16.5537				1.5490	15.8630				1.6427	15.7693			
3.1197	29.3410				3.5787	28.8817				2.1197	30.3410			
18.8723	50.5960				17.9320	51.5370				19.8727	49.5960			
85.0873	53.5310				78.8837	59.7350				85.9353	53.0167			
225.7130	61.2190				219.8057	67.1257				228.0303	58.9013			
3					6					9				
c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)
0.3897	8.1813	0.9798	61.0809	0.2329	0.9267	7.6443	0.9774	62.2409	0.1931	0.6563	7.9147	0.9516	66.1257	0.2077
1.1783	16.2337				1.8230	15.5890				1.6817	15.7307			
4.0980	28.3623				4.0133	28.4473				3.2717	29.1893			
21.1383	48.3307				19.0380	50.4303				17.7267	51.7423			
83.4483	55.1707				85.6100	53.0080				84.8613	53.7573			
222.3213	64.6107				221.9537	64.9780				214.1527	72.7783			
MF ÓTIMO														
c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)										
0.4341	8.4289	0.9670	66.7729	0.3193										
0.4637	16.0394													
2.6154	30.2107													
17.4086	49.5146													
76.6525	65.0262													
215.0745	70.1132													

TABELA A2: DADOS DE EQUILÍBRIO CARVÕES MW

Carvões ativados produzidos em microondas - MW														
1					4					7				
c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_c (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_c (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_c (L/mg)
0.6156	8.9804	0.9515	44.6657	0.1801	1.3166	9.6723	0.9508	44.9732	0.1613	0.7902	9.0934	0.8846	26.9925	0.5780
2.5671	16.8929				3.3233	18.4882				3.2418	16.3794			
11.0514	25.9887				16.2464	29.2998				15.4352	24.9753			
39.0404	35.8185				47.5549	37.1842				48.7036	28.1584			
109.1804	46.3438				126.5462	40.9673				123.3811	29.2105			
269.0475	44.1525				295.1062	49.3403				291.0046	22.1954			
2					5					8				
c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_c (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_c (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_c (L/mg)
0.3307	9.2653	0.9105	48.5335	0.0964	0.5358	10.7730	0.9588	42.4775	0.2741	0.6929	9.1906	0.9097	31.3731	0.1772
2.4536	17.0064				3.3291	18.2411				4.9094	14.7119			
12.9735	24.0665				11.3424	31.8866				14.2398	20.5654			
41.8711	32.9878				45.0697	39.0139				52.0164	24.8457			
109.9177	45.6065				126.5941	39.1326				121.4866	31.1051			
262.8813	50.3187				292.4658	44.8212				273.0246	33.5202			
3					6					9				
c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_c (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_c (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_c (L/mg)
1.0124	9.9766	0.9655	40.9152	0.2033	0.7114	10.5974	0.9571	44.1472	0.1981	1.2650	8.7375	0.9922	36.7428	0.2697
3.6079	18.2037				3.2969	18.2732				2.7732	16.7141			
15.8156	28.0640				14.2082	29.0208				12.3510	27.3126			
48.7398	35.9994				45.3945	38.6891				43.3247	34.0660			
128.9026	38.6109				124.1607	41.5660				116.8660	36.9195			
301.7915	43.6550				290.4138	46.8732				277.9623	35.2377			
MW OTIMO														
c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_c (L/mg)										
1.0297	8.2170	0.9883	53.5507	0.1233										
2.2586	15.4998													
8.2931	26.6169													
31.1150	41.5168													
103.5671	47.9738													
245.7886	50.2600													

TABELA A3: DADOS DE EQUILÍBRIO CARVÕES MFW

Carvões ativados produzidos em mufla e microondas - MFW														
1					4					7				
c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)
4.5041	5.2084	0.9955	19.5639	0.0731	3.2132	6.4993	0.9773	21.5698	0.0888	3.0586	5.8298	0.9466	22.6333	0.0531
10.3374	8.0516				9.5178	8.8712				8.8589	8.2477			
26.6030	13.2409				25.3595	14.4845				23.9428	10.3392			
57.0796	15.5357				54.5805	18.0348				53.7582	16.4724			
139.3795	17.4832				136.3814	20.4814				112.9323	19.9558			
290.1744	19.0571				288.7255	20.5061				250.9804	21.4361			
2					5					8				
c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)
0.7914	8.9211	0.9078	23.2281	0.3821	0.5096	9.2029	0.9584	28.2448	0.5226	0.7843	8.0803	0.9420	26.8419	0.3480
5.6562	12.7327				3.1673	15.2217				3.1214	13.9852			
19.2448	20.5931				13.9233	24.9206				14.9338	19.3482			
49.8136	22.8016				45.4624	27.1529				44.6277	25.6028			
134.4325	22.4302				128.7476	28.1152				107.3591	25.5291			
285.3559	23.8756				280.7795	28.4521				243.6601	28.9419			
3					6					9				
c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)
0.4734	9.2391	0.9379	25.3539	0.8205	1.0775	7.8109	0.9030	18.2448	0.4053	0.5079	8.3806	0.9436	29.7415	0.3679
2.5702	15.8188				6.3505	10.7561				2.7469	14.3597			
18.7635	21.0805				18.2909	15.9910				12.4015	21.8813			
47.5587	25.0565				52.7318	17.4987				41.7462	28.4844			
130.5904	26.2723				115.2818	17.6064				105.2950	27.5932			
282.5539	26.6777				253.2326	19.3694				240.5511	32.0509			
MFW OTIMO														
c_e (mg/L)	q_e (mg/g)	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)										
0.7040	8.0590	0.9768	30.7520	0.3649										
2.5520	15.0160													
12.3240	22.8120													
41.4213	28.8507													
110.7527	29.7913													
248.9813	32.1067													

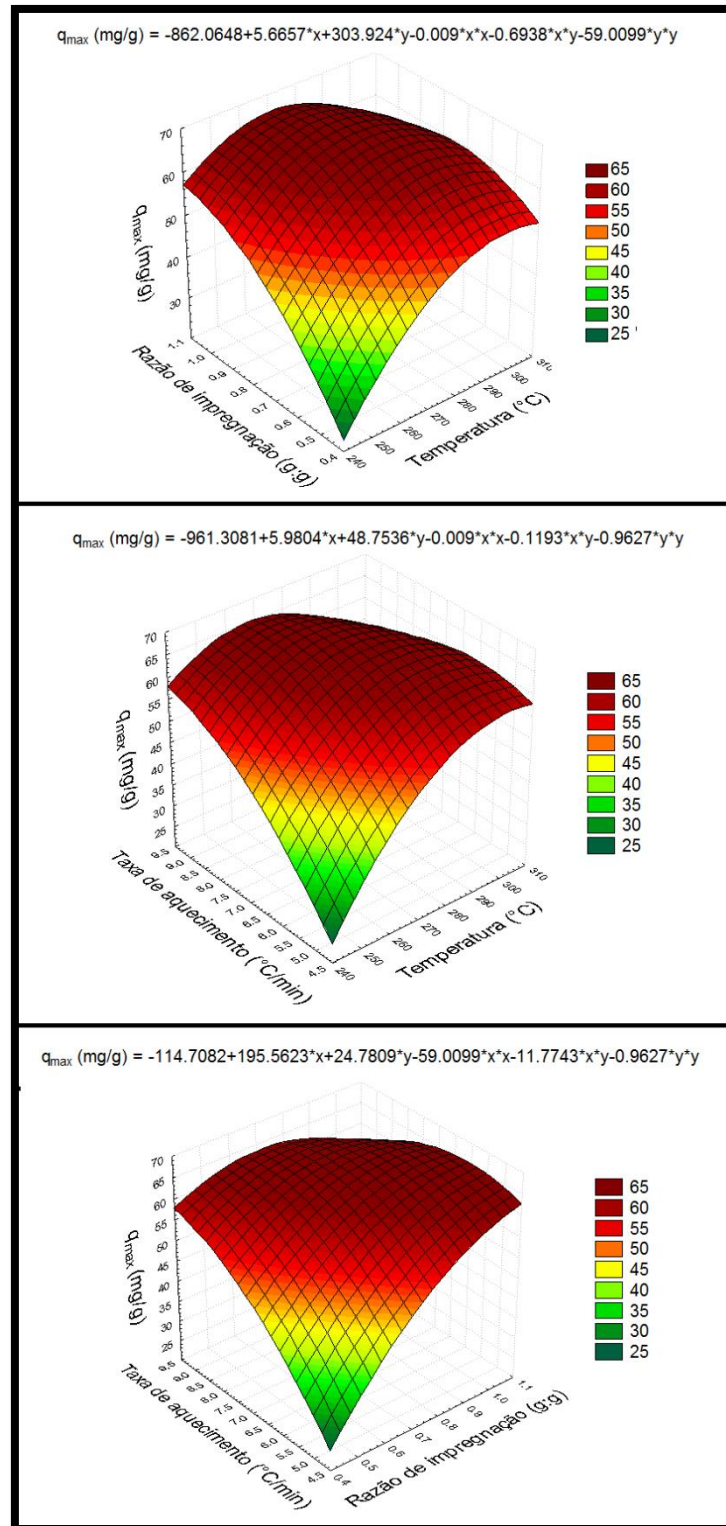


FIGURA A1: MÉTODO DE TAGUCHI - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA COM AJUSTE QUADRÁTICO PARA O CARVÃO MF; PARÂMETROS: TAXA DE AQUECIMENTO(°C/MIN), RAZÃO DE IMPREGNAÇÃO (G:G) E TEMPERATURA (°C).

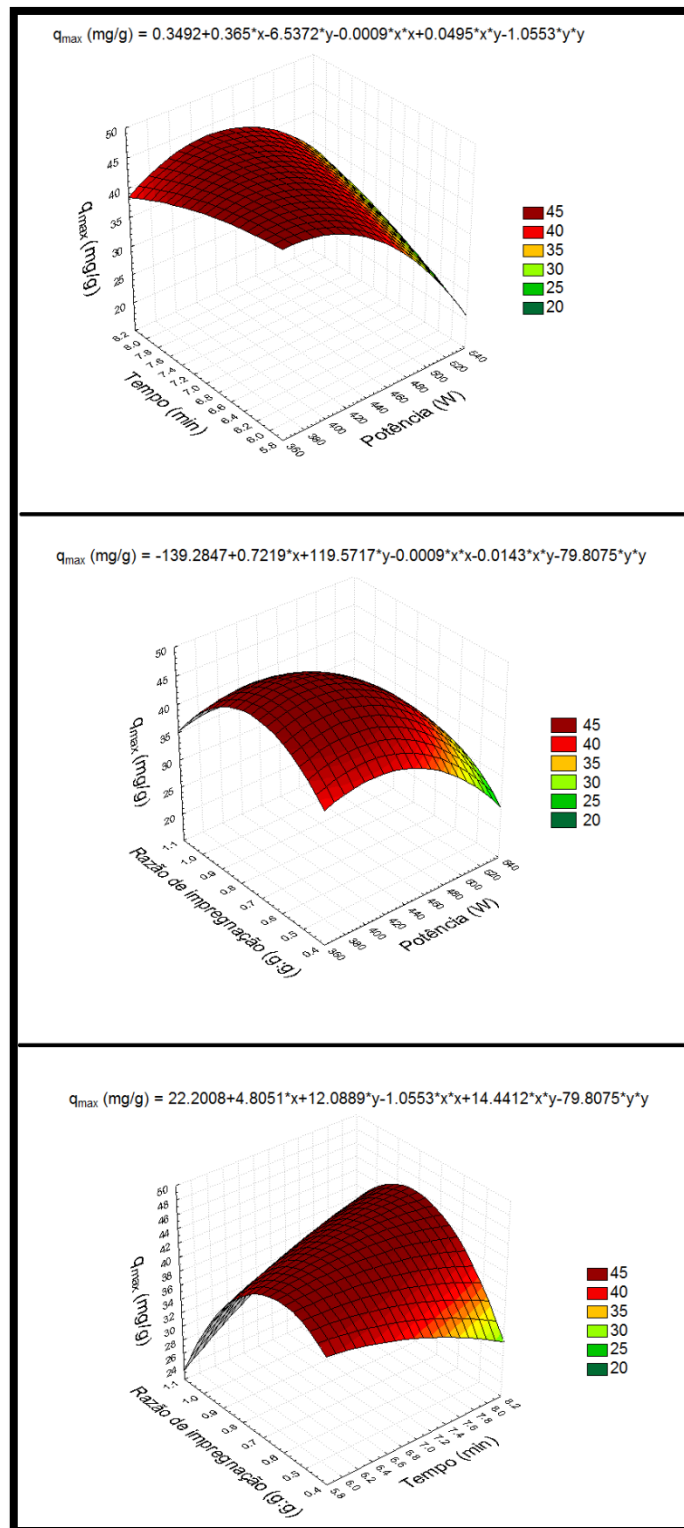


FIGURA A2: MÉTODO DE TAGUCHI - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA COM AJUSTE QUADRÁTICO PARA O CARVÃO MW; PARÂMETROS: POTÊNCIA (W), RAZÃO DE IMPREGNAÇÃO (G:G) E TEMPO (MIN).

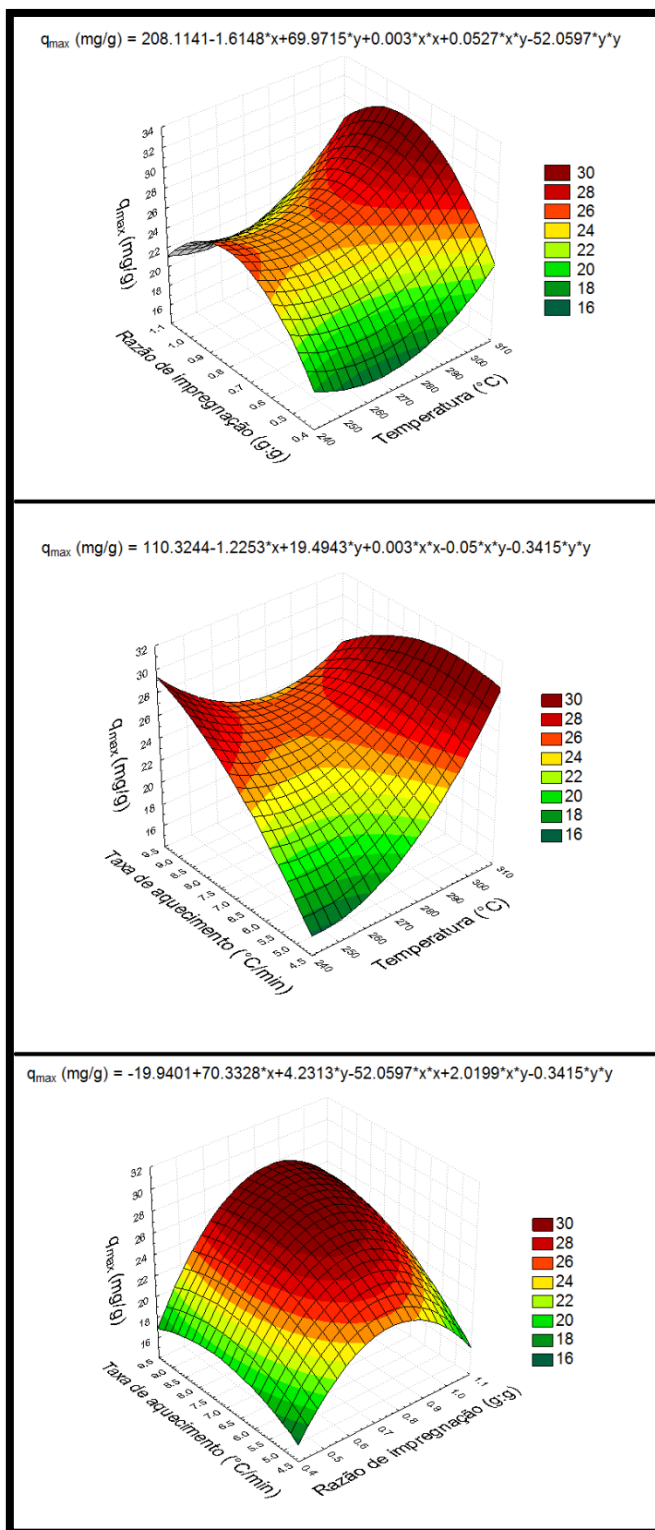


FIGURA A3: MÉTODO DE TAGUCHI –SUPERFÍCIE DE RESPOSTA COM AJUSTE QUADRÁTICO PARA O CARVÃO MFW; PARÂMETROS: TAXA DE AQUECIMENTO ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), RAZÃO DE IMPREGNAÇÃO (G:G) E TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$).

ANEXO B

CURVAS DE TITULAÇÃO REFERENTES À APLICAÇÃO DO MÉTODO DE BOEHM.

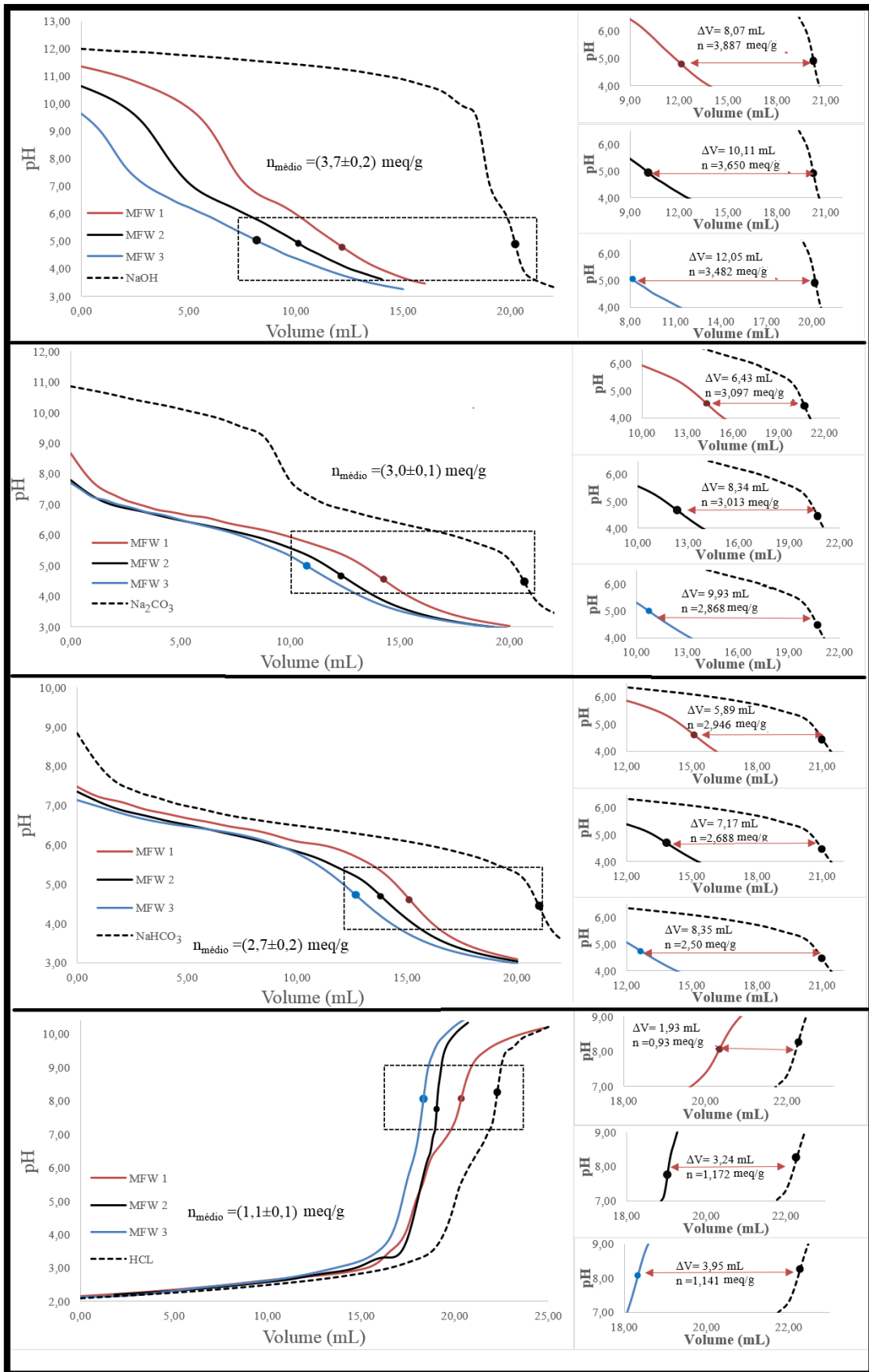


FIGURA B1: TITULAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO MFW

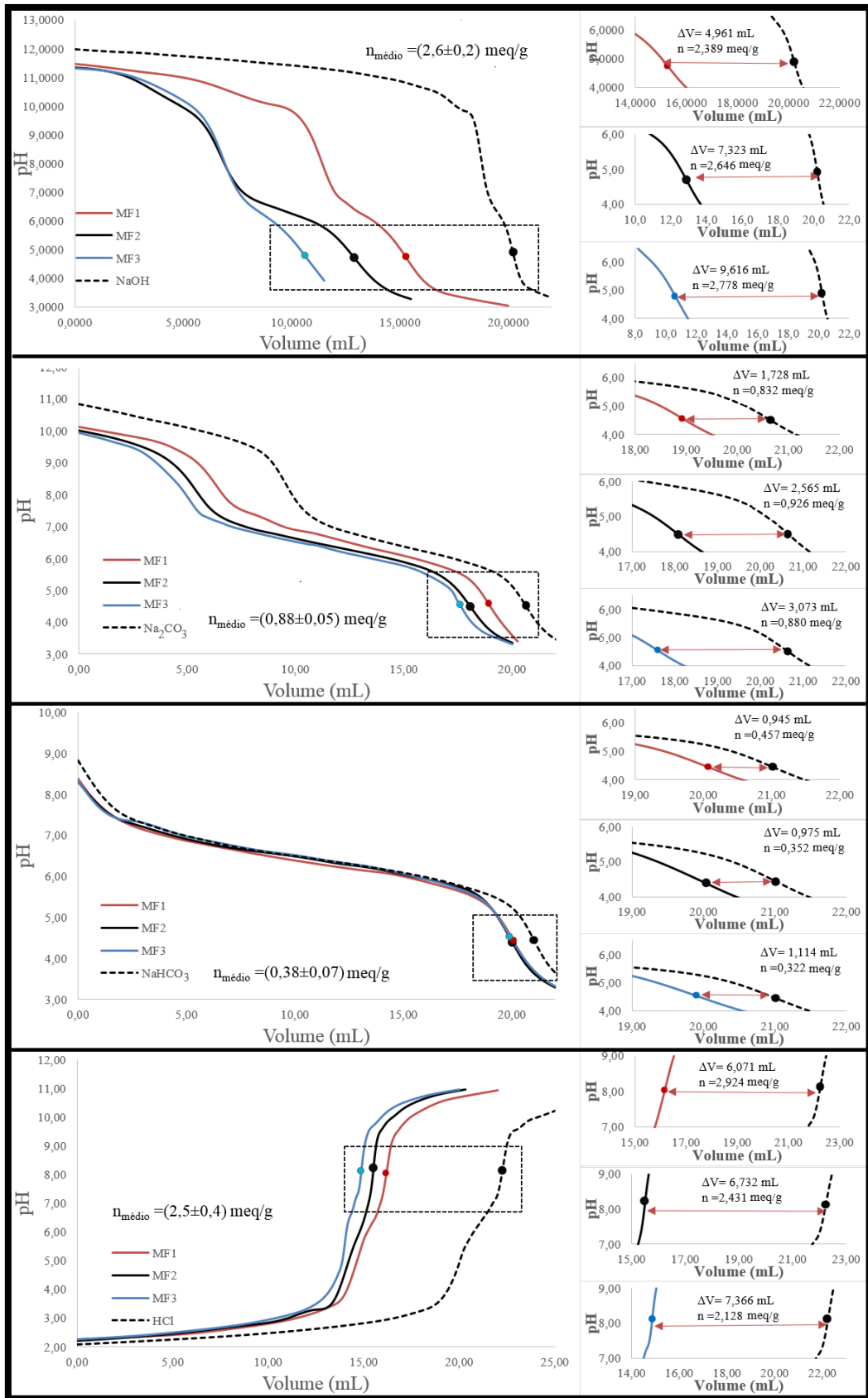


FIGURA B2: TITULAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO MF

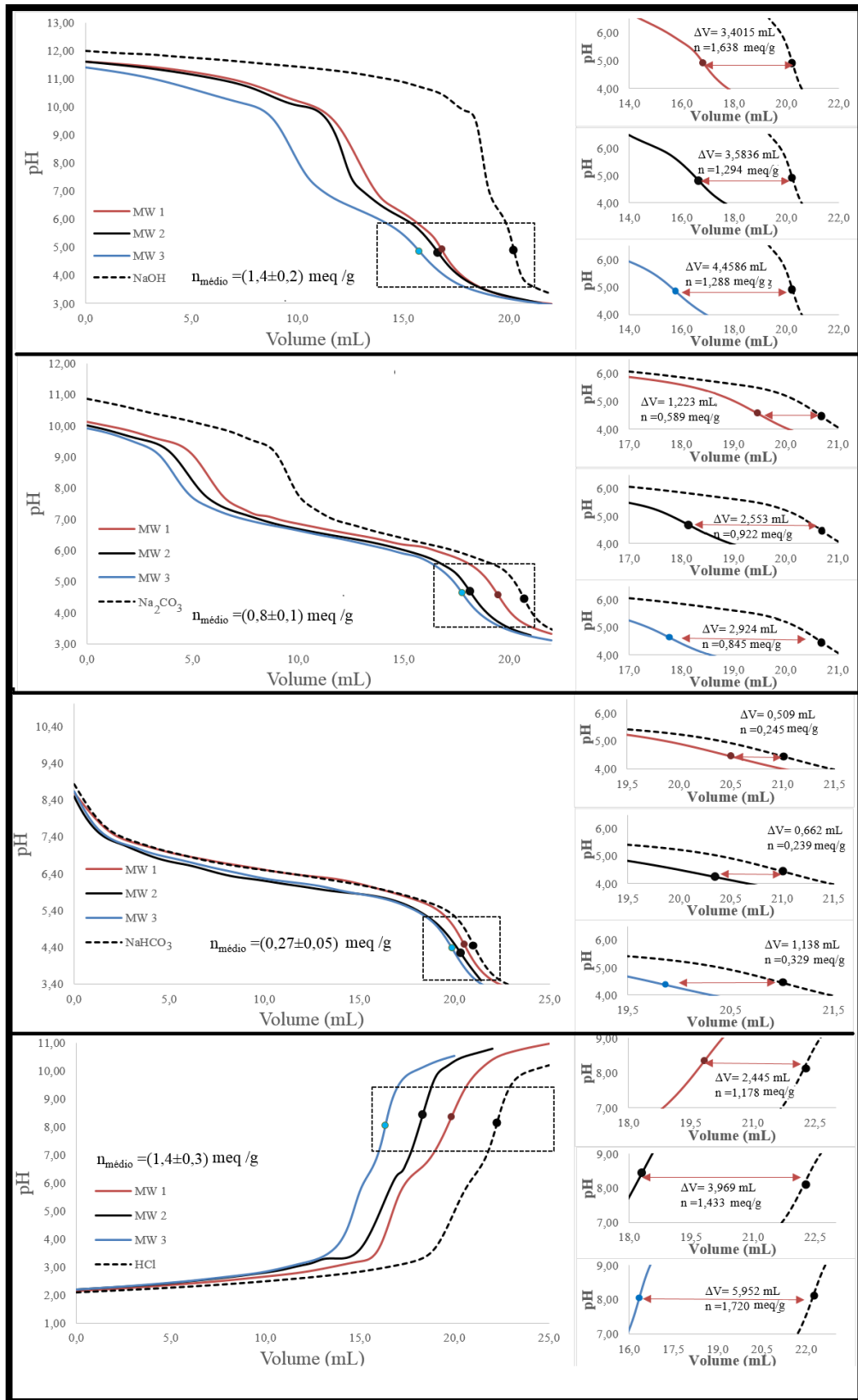


FIGURA B3: TITULAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO MW