

Diego Luiz Nunes

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE
TORTA Prensada DE *Raphanus sativus* L. E
UTILIZAÇÃO PARA CLARIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES**

**Faculdade de Farmácia da UFMG
Belo Horizonte, MG
2009**

Diego Luiz Nunes

**PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE
TORTA Prensada DE *Raphanus sativus* L. E
UTILIZAÇÃO PARA CLARIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos

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

**Faculdade de Farmácia da UFMG
Belo Horizonte, MG
2009**

Ficha cartográfica



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS - PPGCA

DIEGO LUIZ NUNES

**"PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TORTA Prensada DE
RAPHANUS SATIVUS L. E UTILIZAÇÃO PARA CLARIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES"**

APROVADA EM 26 DE AGOSTO DE 2009

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. DAVID LEE NELSON

Prof. Dr. SÉRGIO FRANCISCO AQUINO

Prof. Dr. LEANDRO SOARES DE OLIVEIRA

Profa. Dra. ADRIANA SILVA FRANÇA
Orientadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por guiar meus pensamentos e desejos, levando-me a seguir caminhos que alegram e frutificam minha vida com boas graças.

A minha amada família, meus pais e irmãos, por me incentivarem na busca do crescimento pessoal e profissional que leve ao desenvolvimento humano.

Aos professores e orientadores Adriana França e Leandro Oliveira, por incentivar o estudo e trabalho acadêmico e científico, sendo exemplo de dedicação ao meio científico no desenvolvimento do poder criativo. Pela confiança e amizade construídos nos anos de convívio.

Aos amigos de pesquisa de hoje, dos variados laboratórios, Marcia, Cibele, Hélia, Victor, Augusto, Carla e Phillipe pela alegria e boas horas de trabalho compartilhado. Pelas dicas oportunas e por aquelas não tão oportunas também.

Aos alunos do ENERBIO-UIT por me proporcionar um novo espectro do *ser construtivo científico*, incluindo aí o professor Alex Brasil, companheiro de pesquisas, e tantos alunos como Mariana Machado, Ana Barros, Morgana, Jimmy, Sabrina que me motivam a buscar saídas e proporcionar aprendizado. Agradeço também por disponibilizarem a torta de nabo forrageiro utilizada no trabalho.

Aos amigos e professores Antônio Fraga e Pedro Neto, da UFLA, Nelson Antoniosi, da UFG, e Márcio Aredes, da UFV, por me incentivarem na busca do conhecimento científico, proporcionando desafios e boas discussões de solução. Aos queridos professores da UFLA, agradeço também por gentilmente disponibilizarem o espectrofotômetro para as medidas finais do trabalho.

Ao professor Marcelo B. Mansur e amiga mestranda Daniela Lázaro pelo sinergia no desenvolvimento da pesquisa, de forma única e incentivadora, sempre.

Aos colegas dos laboratórios de Caracterização de Partículas e de Microscopia da UFMG a Dra. Cláudia L. Caldeira, Daniel Majuste, Ilda do DEMet e Roberto do DEMin.

Aos companheiros da Biominas, em Itaúna, pela companhia em um período de trabalho intenso, acreditando na capacidade e dedicação da criação. Planejar e executar projetos passaram a ser simples e necessários ao nosso desenvolvimento.

Aos amigos do Movimento Escoteiro, sempre presentes em minha vida. Por orientar meu crescimento profissional aliado ao humano, buscando por atos e condutas que possam construir um mundo melhor.

Aos amigos de pesquisa, Juliana Capanema, Fernando Magalhães, Cristina Esteves, Cristiane Finzi e Pedro Valle que sempre me incentivaram a encarar desafios.

Aos professores do CPG em Ciência de Alimentos, por proporcionar um novo foco na pesquisa científica, mais envolvida com o produto e não ao processo.

*“O progresso das ciências e das artes
contribuirá para purificar ou para
corromper nossos costumes?”*

Jean-Jacques Rousseau
em Discours sur les Sciences et les Arts (1750)

RESUMO

A busca por alimentos mais saudáveis tem incentivado as pesquisas e implantações de processos que utilizem menores quantidades de agentes químicos em sua cadeia produtiva, criando os produtos denominados “eco-friendly” (ecologicamente favoráveis). O açúcar é um alimento extensivamente utilizado na alimentação humana e sua produção faz uso de variados reagentes químicos necessários para produzir um produto incolor e com granulometria controlada. O presente trabalho visa desenvolver um material adsorvente, a partir de um resíduo agro-industrial (potencial agente poluidor), a torta de nabo forrageiro (*Raphanus sativus*), obtido da prensagem de sementes para a extração de óleo, cuja aplicação é primordialmente para a produção de biodiesel. Com o intuito de aprimorar o potencial adsorvente, a torta de nabo forrageiro foi carbonizada em forno irradiado por micro-ondas, como alternativa de baixo consumo energético para obtenção de um material carbonáceo adsorvente. Foram avaliados diferentes tempos de carbonização para definição do melhor processo de queima e, do melhor material encontrado, avaliado seu potencial adsorvente com base na remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas. Utilizaram-se técnicas estatísticas de planejamento de experimentos, para melhor avaliar os efeitos dos parâmetros de interesse (e.g., a concentração inicial de corante, pH inicial da solução, a granulometria do material adsorvente e a proporção desse material com o volume de solução de contato) sobre o desempenho do adsorvente preparado. Avaliaram-se, também, diversos modelos matemáticos visando determinar aqueles que melhor descrevessem o equilíbrio, a cinética e a termodinâmica do processo de adsorção. O equilíbrio de adsorção foi melhor ajustado pelo modelo de Langmuir e a cinética pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Do ponto de vista termodinâmico, o processo de adsorção foi determinado ser espontâneo e favorável, apresentando pequena variação em sua energia interna. Uma vez caracterizado o desempenho do adsorvente preparado, o material foi empregado na clarificação de soluções aquosas de açúcar mascavo solubilizado para avaliar o potencial de aplicação deste no processo produtivo do açúcar para remoção de cor. O adsorvente produzido e caracterizado clarificou em cerca de 30% a solução. Foi testada a ativação química do material e também aplicada neste teste, conseguindo clarificar a solução de açúcar mascavo em até 80%, demonstrando o potencial de aplicação de resíduos agro-industriais processados como insumos para indústria de alimentos.

ABSTRACT

The search for healthier food products has favored research and processes that employ lower amounts of chemical substances in the production chain, so the final products can be termed *eco-friendly*. Sugar is an extensively used food product and its production involves a wide variety of chemical reagents that are needed in order to obtain a final product without color and with controlled size. The present study has the objective of developing an adsorbent, based on an agri-industrial residue (potential polluting agent), the pressed cake obtained after pressing *Raphanus sativus L.* seeds for oil extraction, which presents interest for biodiesel production. With the objective of improving its adsorptive potential, the *Raphanus sativus L.* pressed cake was submitted to carbonization in a microwave oven, as a lower energy consumption alternative for the production of an activated carbon. Several processing times were evaluated in order to establish the carbonization procedure. The adsorption potential was evaluated for methylene blue removal from aqueous solutions. Experiment design was employed in order to verify the best combination of the following parameters: initial dye concentration, initial solution pH, particle diameter and the ratio between the amount of adsorbent and adsorbate. All parameters were considered relevant ($p \geq 5\%$). The adsorption process was studied with respect to mathematical models that allowed for its characterization in terms of equilibrium, kinetics and thermodynamics. The models that provided the best fits with respect to equilibrium and kinetics data were Langmuir and pseudo second-order (type I), respectively. From a thermodynamics point of view, the process was found to be spontaneous and favorable, with a small variation of internal energy. After evaluation of the adsorption process, the adsorbent was employed for brown sugar clarification (aqueous solution). The produced adsorbent provided approximately 30% of color removal. Chemical activation was tested, which provided 80% clarification of the brown sugar aqueous solution. Such results demonstrated the potential of agricultural residues in the production of adsorbents with application in food processing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção por safra anual de cana-de-açúcar e açúcar. Dados de 2009 referentes até 16/05/2009.	19
Figura 2: Cadeia de produção do biodiesel, com destaque para as etapas que geram resíduos	24
Figura 3: Isotermas de adsorção	32
Figura 4: Tipos de isotermas de adsorção	34
Figura 5: Esquema da microestrutura de um carvão ativado	38
Figura 6: Representação do preenchimento das monocamadas em um sólido poroso	42
Figura 8: Esquema representativo da classificação dos poros conforme as dimensões	44
Figura 9: Tipos de microporos segundo o modelo de Kanebo (1992)	45
Figura 10: Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões	47
Figura 11: Espectro eletromagnético	52
Figura 12: Molécula polar da água	53
Figura 13: Princípio da ação das microondas	54
Figura 14: Percentual de adsorção de carvão produzido em diferentes equipamentos e tempos de processamento. MW – micro-ondas, MF – mufla	72
Figura 15: Eficiência de adsorção de carvão produzido em diferentes equipamentos. MW – micro-ondas, MF – mufla	72
Figura 16: Avaliação do PCZ do carvão de nabo forrageiro carbonizado por 3 minutos em micro-ondas	74
Figura 17: Espectros de FTIR da torta (NF) e do carvão (NF MW) de nabo forrageiro	75
Figura 18: Espectros de FTIR do carvão de nabo forrageiro antes do experimento (NF MW), após a adsorção e do azul de metileno	75
Figura 19: Resultados de análise estatística dos dados experimentais para o parâmetro de resposta % adsorvida	78
Figura 20: Resultados de análise estatística dos dados experimentais para o parâmetro de resposta de capacidade adsorvida	79
Figura 21: Avaliação de ponto ótimo para determinação das condições experimentais de estudo	81
Figura 22: Efeito do pH inicial na remoção de AME	82
Figura 23: Efeito na granulometria do material adsorvente na remoção de AME	83
Figura 24: Avaliação da razão de massa de adsorbato na eficiência de remoção de AM e definição do ponto de melhor razão operacional	84
Figura 25: Efeito da concentração inicial de AM no processo adsorvente para carvão de nabo forrageiro carbonizado por energia de micro-ondas	85
Figura 26: Dispersão dos valores de ajuste dos modelos aplicados aos dados experimentais de remoção de azul de metileno, em soluções de distintas concentrações a temperatura ambiente	87
Figura 27: Curvas de adsorção de AM para os dados experimentais e os propostos pelos modelos aplicados a temperatura ambiente	90
Figura 28: Ajuste de modelos aos dados experimentais à 25°C	92
Figura 29: Porcentagem de clarificação de solução de açúcar mascavo em função do tempo	96
Figura 30: Dispersão dos valores de ajustes dos modelos aplicados aos dados experimentais de remoção de AME, em soluções de distintas concentrações a 40°C	103
Figura 31: Dispersão dos valores de ajustes dos modelos aplicados aos dados experimentais de remoção de AME, em soluções de distintas concentrações a 50°C	105
Figura 32: Dados experimentais de adsorção de AM e curvas propostas pelos modelos de ajuste a T=40°C	106
Figura 33: Ajuste dos modelos aos dados experimentais à 40°C	106
Figura 34: Dados experimentais de adsorção de AM e curvas propostas pelos modelos de ajuste a T=50°C	107
Figura 35: Ajuste dos modelos aos dados experimentais à 50°C	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características da adsorção física e química.	30
Tabela 2: Classificação de poros segundo a IUPAC	44
Tabela 3: Fatores e níveis avaliados para determinação das condições experimentais.....	63
Tabela 4: Fórmulas dos modelos cinéticos avaliados na modelagem dos dados experimentais de adsorção	66
Tabela 5: Equações dos modelos de equilíbrio aplicados e de determinação dos parâmetros termodinâmicos do processo.....	67
Tabela 6: Metodologias preliminares aplicadas para ativação química do carvão.....	69
Tabela 7: Tempo de queima e eficiência de produção de carvão	71
Tabela 8: Planejamento dos experimentos realizados, com sua organização, pela ordem de realização em 04 blocos e os dados experimentais e resultados finais de interesse.	77
Tabela 9: Resultado ANOVA para % <i>adsorvida</i>	80
Tabela 10: Resultado ANOVA para capacidade adsorviva	80
Tabela 11: Resultados de parâmetros e ajustes em modelos cinéticos aplicados.....	86
Tabela 12: Parâmetros de ajuste para modelos de difusão.....	89
Tabela 13: Valores dos parâmetros calculados pelos modelos testados em diferentes temperaturas.....	91
Tabela 14: Parâmetros termodinâmicos calculados.	93
Tabela 15: Eficiência de produção de carvão de farelo de nabo forrageiro em forno micro-ondas em cadinho de porcelana	94
Tabela 16: Resultado de clarificação de açúcar mascavo após 24 horas a temperatura ambiente	95
Tabela 18: Resultados de parâmetros e ajuste de modelos de estudo cinético a 40°C.....	102
Tabela 19: Resultados de parâmetros e ajuste de modelos de estudo cinético a 50°C.....	104

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO GERAL	17
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1	O AÇÚCAR	18
3.1.1	<i>Processo de produção de açúcar</i>	18
3.1.2	<i>A clarificação do açúcar</i>	21
3.2	PRODUÇÃO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS	22
3.2.1	<i>Geração de resíduos na cadeia produtiva do biodiesel</i>	23
3.3	ADSORÇÃO	26
3.3.1	<i>Adsorção física e química</i>	28
3.3.2	<i>Fatores que influenciam e controlam a adsorção</i>	30
3.4	AS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	31
3.4.1	<i>Classificação das isotermas</i>	33
3.5	ADSORVENTES	37
3.5.1	<i>Carvão ativado</i>	37
3.5.2	<i>Preparação e produção de carvão ativado</i>	39
3.5.3	<i>Propriedades Físico-Químicas dos Carvões Ativados</i>	40
3.5.4	<i>Carvão ativado elaborado a partir de resíduos agro-alimentares</i>	49
3.6	A RADIAÇÃO POR MICROONDAS	51
3.6.1	<i>A energia de microondas</i>	51
3.6.2	<i>Forma de geração das microondas</i>	52
3.6.3	<i>Princípio de funcionamento</i>	53
3.6.4	<i>Mecanismos de aquecimento por microondas</i>	54
3.6.5	<i>Propriedades Dielétricas dos Materiais</i>	55
3.6.6	<i>Vantagens no aquecimento por microondas</i>	57
3.6.7	<i>Principais aplicações do processamento por microondas</i>	57
4	MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1	MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES	59
4.2	PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE	59
4.2.1	<i>Determinação do tempo de carbonização</i>	59
4.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ADSORVENTE	60
4.3.1	<i>Determinação da superfície específica</i>	60
4.3.2	<i>Determinação do Potencial de Carga Zero (PZC)</i>	60
4.3.3	<i>Determinação dos grupos funcionais</i>	61
4.3.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	61
4.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	61
4.4.1	<i>Análises do azul de metileno</i>	62
4.4.2	<i>Efeito do tempo de contato</i>	62
4.4.3	<i>Determinação dos parâmetros experimentais de estudo</i>	62
4.4.4	<i>Avaliação do efeito independente de cada parâmetro estudado</i>	63
4.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	64
4.6	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	65
4.6.1	<i>Caracterização termodinâmica do processo</i>	65
4.7	AVALIAÇÃO DO CARVÃO PRODUZIDO VISANDO A CLARIFICAÇÃO DE AÇÚCAR	68
4.7.1	<i>Ativação química da torta de nabo forrageiro</i>	68
4.7.2	<i>Clarificação da solução de açúcar mascavo</i>	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1	PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE	71
5.1.1	<i>Determinação do tempo de carbonização</i>	71
5.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ADSORVENTE	73
5.2.1	<i>Determinação da superfície específica</i>	73
5.2.2	<i>Determinação do Potencial de Carga Zero</i>	74

5.2.3	<i>Determinação dos grupos funcionais</i>	74
5.2.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	76
5.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	76
5.3.1	<i>Determinação dos parâmetros experimentais de estudo</i>	76
5.3.2	<i>Avaliação do efeito independente de cada parâmetro estudado</i>	81
5.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	85
5.4.1	<i>Difusão avaliada por modelos cinéticos</i>	88
5.5	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	90
5.5.1	<i>Caracterização termodinâmica do processo</i>	93
5.6	AValiação DO CARVÃO PRODUZIDO VISANDO A CLARIFICAÇÃO DE AÇÚCAR	94
5.6.1	<i>Ativação química da torta de nabo forrageiro</i>	94
5.6.2	<i>Clarificação da solução de açúcar mascavo</i>	94
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	97
7	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	99
8	APÊNDICE	100
8.1	APÊNDICE A – RESULTADOS DE AJUSTES DE MODELOS DE ESTUDO PARA OUTRAS TEMPERATURAS	101
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

1 INTRODUÇÃO

O açúcar é conhecido desde a antiguidade, obtido a partir da cana-de-açúcar por indianos e persas. Inicialmente era produzido para consumo próprio, mas com a difusão de suas propriedades teve sua produção aumentada chegando a grande escala para fins comerciais.

O processo de produção de açúcar em escala industrial é descrito inicialmente pelas comunidades do antigo Egito, que foi durante séculos, o maior produtor e exportador do produto. Com o expansionismo Europeu no século XV e XVI, a cana-de-açúcar passou a ser cultivada em várias partes do planeta, principalmente na África e na América Central, tornando Cuba e depois o Haiti os maiores produtores do mundo. No Brasil, a cana-de-açúcar foi introduzida em meados do século XVI pelos portugueses e holandeses, trazendo mudas desde a Ilha da Madeira para o Pernambuco, São Vicente, sul da Bahia e Espírito Santo (CARVALHO, 2006).

A produção de açúcar é composta por variadas etapas, desde o plantio e colheita da cana, seu beneficiamento, extração e peneiramento do caldo, separando a fase líquida rica em sacarose da parte sólida. Segue pela clarificação do caldo para remoção de variadas substâncias que proporcionam cor a esse caldo, principalmente melanoidinas, clorofila, antocianina, sacaretina e polifenóis. A clarificação é realizada industrialmente por seguidas etapas de coagulação, floculação e precipitação, com a adição de cal sob aquecimento e sulfitos, sendo separados por decantação ou mesmo filtração. O excesso de água é removido por evaporação, produzindo um xarope que é direcionado para o processo de cristalização (realizado a baixa temperatura), no qual são formados os cristais de açúcar e separados por gravidade, centrifugação, e subsequentemente secos com vapor e ensacados (ARAÚJO, 2007).

Como descrito, as substâncias que colorem o caldo de cana e, conseqüentemente, o açúcar, advêm normalmente da própria cana-de-açúcar ou podem ser produzidas por reações paralelas que ocorrem durante o processamento. Algumas etapas que envolvem aquecimento e remoção de água podem favorecer reações indesejáveis tais como: formação de caramelos, provenientes de degradação e condensação de glicose e frutose; formação de melanoidinas, melaninas provenientes de reações entre açúcares e aminoácidos, via reações de Maillard; ocorrência de complexos de ferro e a sacaretina, de cor escura, que compõe a fibra da cana e de sua casca (PAYNE, 1982).

Com o intuito de propor alteração no processamento de clarificação do caldo da cana-de-açúcar e, conseqüentemente, no açúcar branco produzido por este, faz-se necessário o desenvolvimento de materiais e processos que substituam a necessidade de aquecimento do sistema e, principalmente, a utilização de substâncias químicas diversas, como óxidos metálicos e

sulfatos e sulfitos. Nesta vertente, o estudo de materiais adsorventes torna-se especialmente interessante por possibilitar processos com elevada cinética e, eventualmente, alta estereoespecificidade na remoção de componentes solubilizados em misturas, normalmente em meio aquoso. Materiais adsorventes comerciais, como carvões ativados normalmente estão atrelados a elevados custos de produção e, logo, comercialização, elevando o custo de produção dos produtos, como no caso, açúcares mais claros. Neste panorama, o estudo e produção de novos materiais adsorventes e de baixo custo se transforma numa potencial área de desenvolvimento científico e aplicação comercial para a indústria de alimentos e outras áreas mais (NUNES, 2009).

Resíduos agrícolas, em geral, constituem uma classe de materiais carbonáceos lignocelulósicos pouco ou não utilizáveis, provenientes do cultivo e processamento de produtos agrícolas crus, tais como arroz, milho, soja, café e outros. Embora estes resíduos, em geral, contenham materiais e substâncias de valor, atualmente, o valor econômico dos mesmos é menor do que o custo aparente de coleta, transporte e processamento para uso beneficiário (TSAI et al., 2001). Portanto, estes resíduos são, em geral, descartados como rejeitos.

Devido ao elevado custo de aplicação de carvões ativados em processos de purificação ou tratamentos industriais, algumas alternativas tem sido buscadas para dispor novos materiais adsorventes de baixo custo (POLLARD, 1996). Como alternativa de aplicação a resíduos agrícolas, estes tem sido aplicados como materiais precursores para produção de novos materiais adsorventes por processos de ativação térmicos e/ou químicos para aplicação na remoção de metais pesados, contaminantes e corantes (CRINI, 2006; OLIVEIRA, 2008b).

Do ponto de vista de energia, o contínuo crescimento econômico mundial tem provocado o aumento no consumo de energia, elevando o consumo de combustíveis fósseis e o lançamento de gases do efeito estufa. Frente ao aquecimento global e as recentes elevações no custo do barril de petróleo, tem ocorrido a busca por novas fontes de energia, sendo, de preferência, de fontes renováveis. Dentre estas fontes se destacam os biocombustíveis líquidos, etanol e biodiesel (MDIC, 2006).

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas e ser utilizado em seu estado puro ou em mistura com o diesel mineral, em diversas proporções. A evolução tecnológica relativa ao biodiesel mostra tendência de adoção da transesterificação com metanol ou etanol, a partir de óleos de variadas plantas oleaginosas, ressaltando a soja, girassol, nabo forrageiro e pinhão-manso e o crambe (RBTB, 2007; MACHADO, 2008; Silva e Freitas, 2008).

Estudos de produção de biodiesel tem sido realizados e já relatados por diversos autores, junto à isso, resíduos da extração desse óleo tem sido largamente gerados em, pelo menos, para cada quilo de óleo um quilo de torta das sementes esmagadas. A extração mecânica é eficaz na

remoção de óleo das sementes, contudo a torta gerada pode manter um teor de óleo entre 5% a 8% em massa (MACHADO, 2007; MELLO, 2008). Devido a essa característica e aliando ao elevado teor de proteínas, algumas das tortas podem ser aplicadas em nutrição animal e vegetal. Entretanto, devido à elevada demanda de produção e uso de biodiesel, uma grande quantidade destes resíduos de produção agrícola serão gerados e outras opções de aplicação destes deverão ser buscadas e aplicadas. Ademais, algumas destas oleaginosas como o pinhão-manso, principalmente, apresentam compostos tóxicos em sua composição, o que limita sua aplicação para alimentação animal (GARG, 2008).

Recentemente alguns resíduos agrícolas da prensagem de grãos tem sido aplicados como adsorventes químicos e demonstraram boa eficiência na remoção de corantes padrão. Fibras de palmáceas (TAN *et al.*, 2007), torta de sementes de girassol (KARAGÖZ *et al.*, 2008) e torta de grãos defeituosos de café cru (NUNES *et al.*, 2009) foram testados na adsorção de azul de metileno em soluções diluídas. A produção de carvão ativado por tratamento térmico pode ser realizada em forno mufla, com aplicação de elevadas temperaturas e tempos de tratamento (LÁZARO, 2008; NUNES, 2009), ou em forno micro-ondas, envolvendo rápido procedimento e considerável redução de consumo energético. O processamento térmico por este tipo de energia, por executar uma queima mais rápida e branda, resulta, normalmente, em materiais adsorventes com perfil mais ácido, frente aos processados em forno mufla (FRANÇA, 2009).

O presente trabalho busca avaliar, testar e aprimorar, tortas de nabo forrageiro (*Raphanus sativus*), tratadas termicamente em forno micro-ondas, como adsorvente para remoção de corantes e avaliar o potencial desse material adsorvente para clarificação de açúcar.

2 OBJETIVO GERAL

Tendo em vista a necessidade de novas aplicações para resíduos agro-industriais, o presente trabalho objetiva avaliar a aplicação de torta de grãos prensados de nabo forrageiro (*Raphanus sativus*) como material adsorvente após processamento térmico em forno de micro-ondas.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- caracterizar física e quimicamente o resíduo agrícola a serem avaliados como material adsorvente;
- caracterizar os adsorventes, determinando suas características químicas e texturais;
- determinar as melhores condições de processamento e operação para aplicação do material adsorvente na remoção de azul de metileno;
- propor modelos para descrição dos mecanismos e da cinética de adsorção de azul de metileno utilizando os adsorventes preparados de resíduos agrícolas;
- realizar testes preliminares da aplicação do material desenvolvido no processo de clarificação de açúcar.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O AÇÚCAR

A origem da palavra açúcar vem do termo sânscrito *sarkara*, que deu origem a todas as nomenclaturas nas línguas indo-européias: sukkar em árabe, zucchero em italiano, seker em turco, zucker em alemão, sugar em inglês e saccharum em latim do qual derivou a palavra ao português (CARVALHO, 2006).

A partir do descobrimento do Brasil, existem registros sobre a cultura de cana-de-açúcar em suas terras mas, a implantação na Colônia Portuguesa de uma empresa açucareira só ocorreu em 1533, por obra de Martim Afonso de Souza. Como donatário da Capitania de São Vicente, trouxe sementes da Ilha da Madeira - uma das maiores produtoras daquela época – e construiu em suas terras o Engenho do Governador. Anos depois, a propriedade foi adquirida pelo belga Jorge Erasmo Schetz, passando a chamar Engenho São Jorge dos Erasmos, sendo este considerado oficialmente o primeiro do Brasil.

Em 1550, Pernambuco tornou-se o maior produtor mundial de açúcar sendo que anos depois, em 1570, dos cerca de 60 engenhos existentes na costa brasileira, 41 estavam entre Pernambuco e Bahia. O açúcar foi a base da economia colonial e entre os séculos XVI e XIX, sua produção e comércio renderam duas vezes mais que o ouro e cinco vezes mais do que todos os outros produtos agrícolas juntos (BOSI, 2006).

O açúcar é parte integrante da alimentação humana há séculos e a doçura que proporciona a variados alimentos é, definitivamente, preferida frente a outros sabores. O sabor doce é normalmente atrelado a alimentos seguros e nutritivos e, em contrasenso, o amargo associado a alimentos venenosos (PRATI, 2005).

A utilização do açúcar em alimentos como bolos, pães, confeitos e até sorvete serve para, além de proporcionar a doçura desejada, fazer alcançar algumas características texturais desejadas nos alimentos. Em massas fermentadas, proporciona um processo mais rápido e resulta em alimentos considerados mais leves. Na mesma linha, a aplicação de açúcar em condições controladas melhora a produção de cerveja, por exemplo, ou mesmo inibe o crescimento de bactérias e leveduras em variados alimentos.

Alimentos enriquecidos com açúcar tem normalmente seu sabor realçado, podendo também conferir maior viscosidade a bebidas, por exemplo. Age também como agente umectante, retardando o envelhecimento de pães, bolos e confeitos (CARVALHO, 2006).

3.1.1 Processo de produção de açúcar

O açúcar é preferencialmente produzido a partir da cana-de-açúcar, que deve ser cultivada em campos de solos controlados frente as demandas edafoclimáticas envolvidas para a espécie em questão. Mundialmente, 67 países produzem o açúcar a partir da cana-de-açúcar e outros 39

a partir da beterraba, sendo que os maiores produtores e exportadores fazem cultivo e produção desde a cana, cerca de 75%. Cerca de 70% do açúcar produzido é consumido diretamente em seu país de origem, dada sua variada produção em diferentes países (NCDEX, 2006).

A planta, de melhor ocorrência tropical e subtropical, demanda intensa irradiação solar e irrigação para um desenvolvimento com elevada produtividade. Variados estudos no Brasil efetuados pela EMBRAPA possibilitaram grandes avanços que proporcionam elevada produção de cana-de-açúcar em praticamente qualquer condição climática brasileira (GOLDEMBERG, 2008).

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, tendo cerca de 2% das terras aráveis ocupada com seu plantio, o que corresponde a cerca de 7 milhões de hectares. Com duas colheitas anuais, a aplicação da cana-de-açúcar é dividida para produção de etanol, como combustível, e de açúcar e seu desenvolvimento pode ser acompanhado na Figura 1.

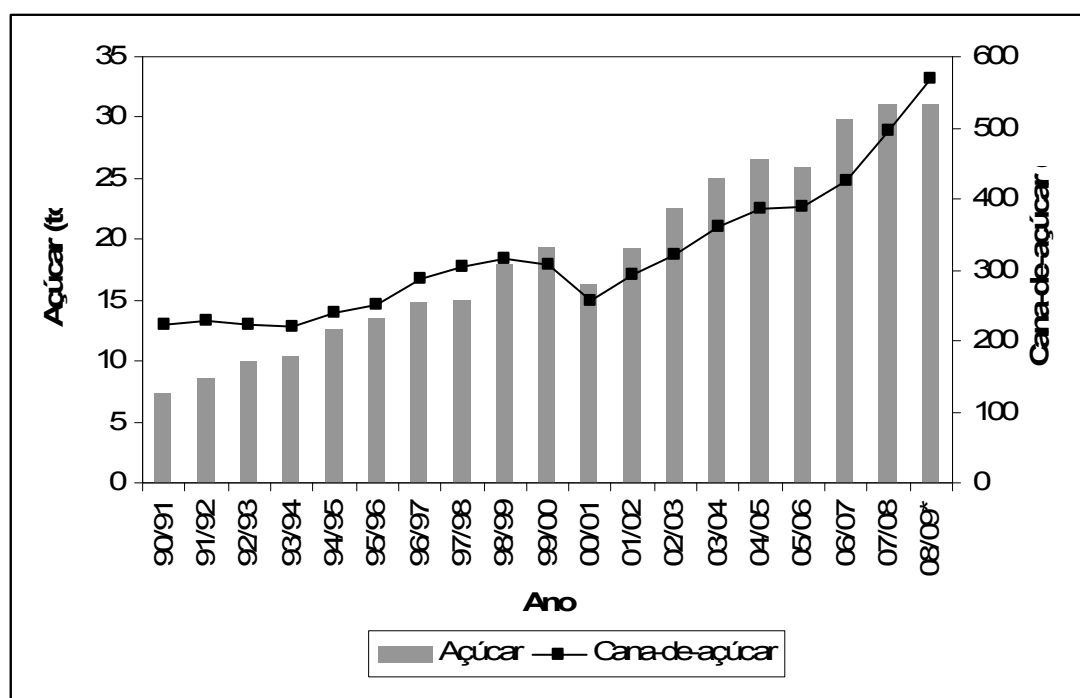


Figura 1: Produção por safra anual de cana-de-açúcar e açúcar. Dados de 2009 referentes até 16/05/2009. Fonte: ÚNICA, 2009.

Uma vez madura, a cana-de-açúcar é colhida, o que pode ser realizado de forma mecanizada, e levada para as usinas de processamento. A carga é direcionada por correias transportadoras a sistemas de lavagens, para remoção de sujidades naturais, como terra e palha, com a aspersão de grande quantidade de água (PAYNE, 1982). Para produção de açúcar mascavo é necessário que a planta esteja madura e seu processamento tenha início em até 36 horas após o corte (LOPES, 1998).

A etapa seguinte trata-se da preparação da planta para a extração do caldo da cana-de-açúcar, que é, de fato, a matéria-prima direta para a produção do açúcar. O preparo é executado por equipamentos denominados rolos picadores e desfibradores, cujo objetivo é disponibilizar as células do colmo, facilitando a extração do caldo. A seguir os pedaços cominuídos seguem para rolos compressores, arrançados na forma de triângulos, que formam a moenda, equipamento de compressão para extração do caldo a partir da parte sólida do vegetal (PAYNE, 1982), denominada bagaço.

Todo processo de prensagem extrai os componentes líquidos, entretanto, carregam componentes sólidos, o que demanda uma etapa de filtração para remoção primária de tais impurezas. Algumas componentes sólidos, mais finos, necessitam de processos mais refinado para remoção, sendo adicionados reagentes químicos, como cal e polímeros, que atuam como floculantes e coagulantes. Normalmente é realizado um pré-aquecimento da mistura, para acelerar o processo de coagulação das impurezas, seguido de nova filtração ou decantação, ou outro processo de separação de fases líquidas de emulsões e sólidos.

O caldo, já préclarificado, é direcionado a um novo sistema de aquecimento, inclusive com abaixamento de pressão, para forçar o sistema a operar em temperaturas mais brandas, o que assegura uma menor degradação do produto. Devido a redução do teor de água e elevação da viscosidade do produto, este passa a ser chamado de xarope. Com o objetivo de proporcionar um clareamento ainda maior do xarope, são adicionados outros produtos químicos, como sulfitos, que irão combinar com componentes químicos indesejáveis a um produto límpido (PAYNE, 1982).

Em seguida, o xarope clarificado é cozido sob novo aquecimento para remoção do pequeno teor de água ainda presente. A remoção dessa água remanescente ocasiona o início da cristalização da sacarose, rica no xarope. Devido ao aquecimento, são formados conglomerados, denominados melados, que são separados por centrifugação principalmente. Pequenos jatos de água são aplicados para acelerar a separação dos cristais do melado formado.

Antes da disposição final do produto, este é novamente aquecido, desta vez por corrente de ar quente e seco, para remoção da água que umedece todo o produto. A intenção é dispor um produto com umidade menor que 0,05% em massa. Em seguida, é executado o resfriamento e o esfarinhamento dos cristais (PAYNE, 1982).

Para a obtenção do açúcar refinado, são necessários processos adicionais que visam garantir um produto isento de cor, que são uma nova dissolução seguida de aquecimento e adição de agente flotante para remoção de corantes vegetais e também minerais, se ainda presentes. O caldo pré-clarificado é direcionado a um vaso pressurizado empacotado com resinas de troca-iônica, que proporcionam uma elevada eficiência na remoção das moléculas que proporcionavam cor ao produto até esse estágio.

Devido ao processamento ocorrer em via úmida, é necessário novo aquecimento da mistura, realizado em cozedores e o material direcionado a secadores, para remoção da água que ainda compõe o açúcar. Em seguida é executado o esfriamento que, simultaneamente, remove qualquer resíduo de água e novo peneiramento para dispor um material fino e homogêneo ao mercado. (ARAÚJO, 2007).

3.1.2 A clarificação do açúcar

Devido a presença em grande concentração de impurezas no açúcar, que não a sacarose, é necessário executar processos que venham a remover componentes, principalmente aqueles que proporcionam cor ao produto. Os processos de clarificação mais utilizados fazem uso de cal, para correção do pH e acelerar os processos de floculação, removendo partículas sólidas que conferem turbidez ao açúcar.

Compostos a base de enxofre, como sulfitos, são extensamente utilizados no processo de clarificação do açúcar. Nesta etapa é produzido um gás de combustão, proveniente da combustão controlada do enxofre, resultado dos seguidos processos de aquecimento e evaporação da água. Esse gás produzido é essencialmente prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente e demanda processos de contenção e purificação para mitigar sua ação.

Com o intuito de obter processos alternativos para a clarificação do caldo-de-cana, várias tentativas e resultados satisfatórios foram obtidos com a adição de bicarbonato de sódio ao caldo (ARAÚJO, 2007) ou mesmo de processos de microfiltração e ultrafiltração (NOGUEIRA, 2007). Tais processos provocam alterações e eventuais perdas se comparado ao processo utilizado atualmente. No caso da bicarbonatação, houve uma maior incidência de precipitados, o que demanda maior manutenção dos equipamentos de forma mais periódica. Quando utilizado micro e ultrafiltração, é demanda uma elevada energia do processo, uma vez que a perda de carga envolvida pode inviabilizar a sua aplicação (ARAÚJO, 2007).

Apesar da existência e disponibilidade do açúcar mascavo, este ainda possui uma aceitação limitada no mercado. Entretanto, nos últimos anos, a sociedade tem procurado adquirir produtos mais saudáveis e que façam uso de pouco ou nenhum agente químico em seu processo produtivo. Neste ponto, o açúcar é diretamente afetado, pois como descrito, faz uso de variados compostos químicos na produção para obter um produto incolor e finamente granulado, gerando diretamente, um alimento potencialmente danoso a saúde humana (DUFTY, 1975).

Torna-se uma possibilidade aliar um ou mais processos para fornecer uma mistura mais homogênea e incolor aos equipamentos que executam a remoção de água e, logo, a cristalização do açúcar. A remoção de corantes pela ação de adsorventes é uma possibilidade real e já aplicada em variadas áreas de produção alimentícia, recuperação e tratamento de resíduos

líquidos e até gasosos. Sua aplicação pode proporcionar a redução ou mesmo a remoção do uso de reagentes químicos em processos de purificação e adequação de produtos.

3.2 PRODUÇÃO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS

Em todo plantio e processo agrícola existe a produção de um produto de interesse e, paralelamente, um outro material que, na maioria dos casos, é tratado como resíduo sem ter uma devida atenção e, logo, nenhuma aplicação útil ou lucrativa posterior. A maioria dos resíduos é vista como um “problema” da produção e quando não reaplicados na lavoura, são descartados diretamente. É importante perceber que o reprocessamento desse material pode gerar novos produtos, aplicáveis na lavoura ou em outras áreas da cadeia produtiva.

Os resíduos agrícolas podem ser processados de diferentes maneiras. Muitos são utilizados na alimentação animal, como por exemplo, o bagaço de cana ou tortas de oleaginosas. Porém, este uso não é o mais recomendado para o bagaço, por apresentar baixa digestibilidade, ser pobre em proteína, minerais e vitaminas e rico em parede celular fortemente lignificada, por ocasião do amadurecimento da planta. A celulose, fonte básica de energia para os ruminantes, pouco é aproveitada devido a desta lignificação. Esta reutilização para alimentação animal, assim como a compostagem em suas várias formas, a distribuição nas lavouras como matéria orgânica, dentre outras que poderiam ser citadas, parecem não ser suficientes como alternativas de uso para os resíduos agrícolas em geral, na medida em que grande parte desses materiais não são tratados e continuam poluindo o ambiente. Muitas vezes, a reutilização de resíduos orgânicos não se constitui prática comum, enquanto que grandes quantidades desses produtos são queimadas nos campos, ou são usados como combustível doméstico (VENTURIM, 2002).

No caso das oleaginosas, as fontes são as mais variadas, como a soja, girassol, pinhão-manso, nabo forrageiro e crambe. Uma vez as sementes processadas, para a retirada do óleo, seja para que aplicação for, resta um material, na maioria das vezes, de elevado teor protéico e de material celulósico (TEIXEIRA and ZAMPIEROM, 2007). Diferentemente das fontes, as aplicações desse resíduo ainda são limitadas à aplicação como forragem em plantações, cobertura animal, compostagem (MAPA, 2005) e, mais recentemente, produção de adsorventes químicos (OLIVEIRA e FRANÇA, 2008a).

Segundo LAUFENBERG, et al. (2003), os resíduos podem conter substâncias de alto valor que, se empregada uma tecnologia adequada, este material pode ser convertido em produtos comerciais ou matérias-primas para processos secundários agregando valor comercial ao que antes era tratado como resíduo. Numerosas substâncias relacionadas ao processo de produção de alimentos são adequadas para separação e reciclagem. De acordo com o referido estudo, é necessário descrição abrangente, baseado numa visão holística da indústria de alimentos contendo dados sobre ocorrência, quantidade e utilização dos resíduos. Aborda-se também a apresentação de três exemplos de implementação de transformação de resíduos de agro-

industriais em produtos de valor agregado: 1) transformação de resíduos em ingredientes para a indústria de sucos e panificação; 2) bioconversão destes resíduos por fermentação em estado sólido, sendo que, neste caso, os resíduos foram usados como substratos para a produção de aroma de frutas; e, 3) uso dos resíduos como bioadsorvente em tratamento de resíduos.

MULIGGWE & KASEVA (2006) avaliaram a gestão de resíduos sólidos industriais e as práticas de recuperação e reuso destes, na cidade de Dar es Salaam, Tanzânia. Foram investigados os processos de geração, estocagem, coleta e transporte, processamento e disposição final de resíduos agro-industriais. Neste estudo, os resíduos sólidos foram quantificados e caracterizados, tendo uma geração total de resíduos anual de 39.000 toneladas, onde 91,7% são provenientes de indústrias alimentícias. Foi observado também que o material mais comumente reutilizado e reciclado é o vidro e que o estágio mais crítico é a disposição que não é feita de maneira sanitária satisfatória. Foi concluído que a tecnologia limpa de produção é realizada mais intensivamente do que é reportado e que o reuso e a reciclagem de resíduos tem um potencial de crescimento muito grande, principalmente nos países em desenvolvimento.

A preocupação com o meio ambiente leva à viabilização de projetos que levam à sustentabilidade do sistema de produção industrial. A indústria de alimentos produz uma série de resíduos com alto potencial de (re) utilização. Inúmeros estudos utilizando resíduos industriais do processamento de alimentos tem sido realizados com objetivo de aproveitamento destes. Com isso, minimiza-se o impacto ambiental destes tipos de indústrias na região onde estão situadas e ainda agrega-se valor aos produtos do mercado.

3.2.1 Geração de resíduos na cadeia produtiva do biodiesel

O processo de produção de biodiesel abrange duas áreas agrícolas bem similares. Para se produzir biodiesel é necessário reagir óleo, seja vegetal ou animal, com um álcool e, com uso de um catalisador, o processo é completado rapidamente (NAE, 2004).

Para se obter um óleo vegetal, é necessário o plantio da oleaginosa e, logo, sua colheita e beneficiamento. A semente deve ser retirada do fruto que a contem e levada a etapa de extração do óleo, seja por processo físico, prensagem mecânica, ou químico, extração por solvente (DAF, 2006).

Apesar de inicialmente o Governo Federal ter apoiado o plantio e produção de mamona para produção desse novo combustível renovável, atualmente já existe forte incentivo na busca por diferentes oleaginosas. Para cada oleaginosa plantada, colhida e processada, igualmente se produz um produto e um resíduo de sua produção agrícola. O fruto, obviamente é o interesse do plantio, seja para produção de alimento para consumo humano, animal ou mesmo para aplicação

na indústria, contudo uma nova atenção deve ser direcionada aos seus resíduos, sob a intenção de incorporar valor e utilidade aos mesmos (OLIVEIRA e FRANÇA, 2008b).

Detalhadamente, a cadeia de produção do biodiesel pode ser descrita como na Figura 2, destacando os resíduos gerados no processo (NAE, 2004). Trata-se de uma cadeia consideravelmente simples e grande importância há de ser destacada para a produção da torta de prensagem, uma vez que, em geral, no processo de extração de óleo, para cada quilo de óleo obtido será gerado no mínimo outro quilo de torta da oleaginosa em questão.

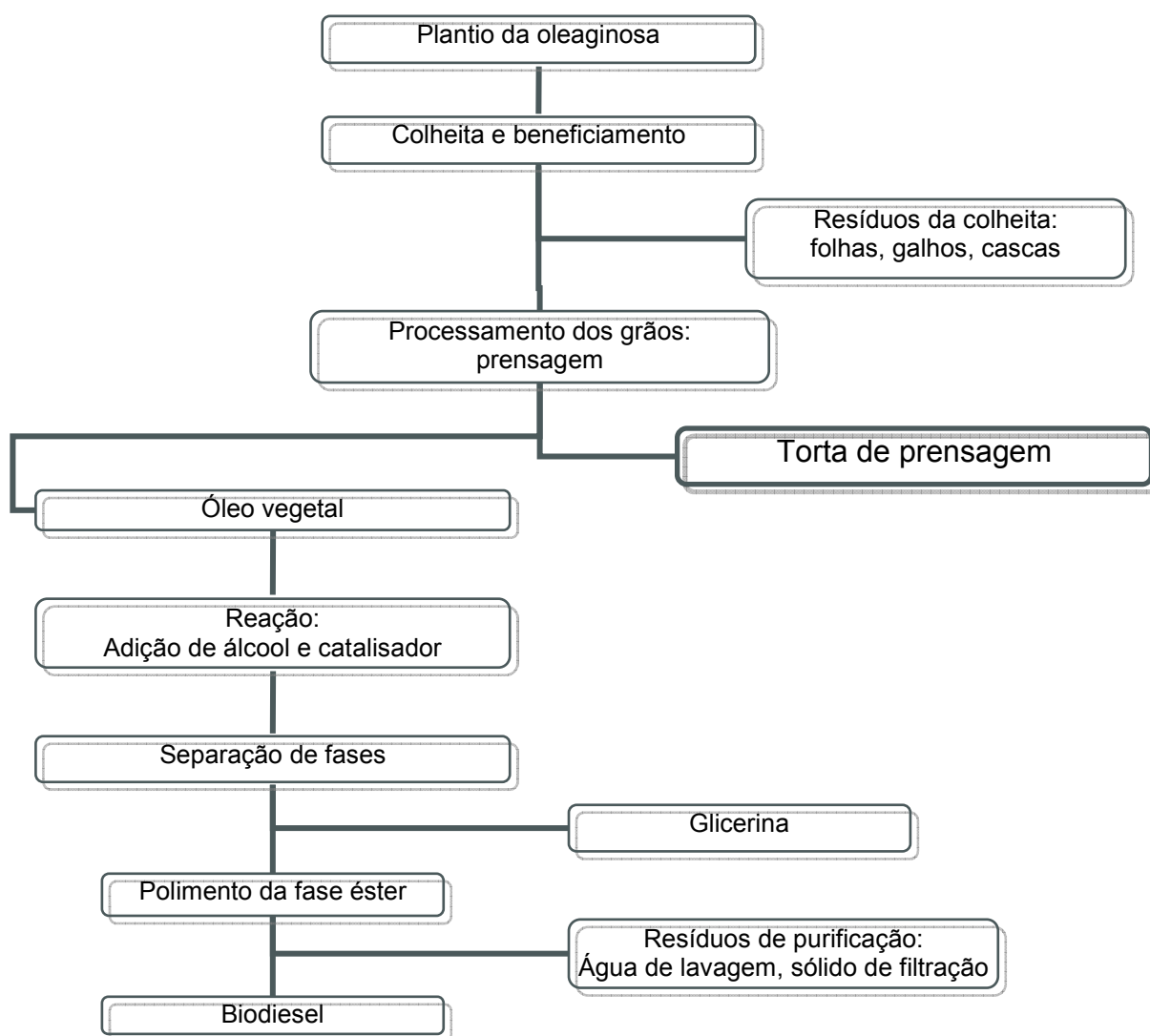


Figura 2: Cadeia de produção do biodiesel, com destaque para as etapas que geram resíduos

Em algumas etapas são produzidos resíduos que, atualmente, tem sido interesse de muitas pesquisas científicas e industriais para aplicações inovadores ou mesmo na substituição de componentes e produtos já em uso. (RBTB, 2006; RBTB, 2007). Diversos pesquisadores

brasileiros tem desenvolvido projetos de estudo desde a área agrícola, no incentivo à diversificação de oleaginosas, ciclos de cultura, consórcios vegetais, técnicas de extração, armazenamento e estabilidade tanto do óleo vegetal quanto do biodiesel e rotas de purificação do óleo cru como também atreladas às rotas de produção do biocombustível. Em todas as áreas, multidisciplinares, que a produção do biodiesel, existe a produção e a preocupação com os gargalos de processo, custos envolvidos e com os possíveis rejeitos produzidos nas distintas etapas.

Um dos resíduos com demanda de desenvolvimento de aplicações é a torta, ou farelo, produzida quando da extração do óleo vegetal à partir das sementes. Várias tortas já produzidas e comercializadas possuem aplicações na alimentação humana, animal, vegetal e mesmo na indústria química, como é o exemplo da torta de soja, canola e girassol. Novas oleaginosas que tem despontado como potenciais fontes de óleo para a produção de biodiesel necessitam, logo, que aplicações sejam propostas para suas tortas. O nabo forrageiro, pinhão manso e o crambe destacam-se como essas novas oleaginosas.

Intuitivamente, os profissionais de agronomia e veterinária, avaliam a aplicação dos farelos em forração de culturas, como forma de reposição de nutrientes ao solo ou mesmo para prevenir propagação de pragas, ou na cobertura animal, para enriquecer a dieta de gado, suínos e aves, nessa ordem. Eventualmente, conforme boa aceitação pelos animais, os farelos podem vir a ser estudados na nutrição humana, seja como complementação de nutrientes, sais ou mesmo fibras, ainda mais por se tratarem de materiais de origem vegetal.

Estudos preliminares (RBTB, 2006, RBTB, 2007) tem demonstrado o potencial uso do nabo forrageiro e crambe para nutrição animal e vegetal, devido ao elevado teor protéico e balanço na fração não digerível, celulose e hemicelulose. O pinhão manso não tem apresentado boa aceitação por cobertura de gado e na suinocultura, provavelmente devido à presença de substâncias tóxicas presentes tanto no fruto quanto na semente (RBTB, 2007). Particularmente para essa planta, externa um grave problema visto que em todo o decorrer de 2007 diversas áreas foram plantadas com mudas dessa árvore e que, por volta de 2010, passará a disponibilizar grande quantidade de seu farelo no mercado, ou mesmo, no meio ambiente.

Recentemente diversos pesquisadores de todo o mundo tem avaliado a aplicação de resíduos agroindustriais como adsorventes industriais para a remoção de metais, corantes e aminoácidos em solução (OLIVEIRA e FRANCA, 2008a). Tal material tem demonstrado boa aplicação, inclusive quando tratados termicamente para a produção de carvões ativados de menor custo frente aos atuais disponíveis no mercado.

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície no qual um soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. O material adsorvido é denominado *adsorvato*, e o meio onde se faz o acúmulo deste é chamado de *adsorvente* (PERUZZO, 2003). O processo inverso, ou seja, a remoção das moléculas desde a superfície para outro meio é chamada *dessorção* (MASEL, 1996). A transferência de massa de uma fase para a outra tem como força motriz o gradiente de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente.

Processos industriais aplicam a adsorção tendo o adsorvente composto de partículas sólidas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida, que contém o adsorvato, continuamente até que não haja transferência de massa entre as fases. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, o favorecimento de aumento da área superficial resulta, normalmente numa maior eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006). No entanto, vale ressaltar que estudos recentes tem demonstrado que sólidos pouco porosos podem ser utilizados como adsorventes, caso haja afinidade entre os grupos químicos presentes na superfície do material e o adsorvato (OLIVEIRA *et al.*, 2008; OLIVEIRA e FRANCA, 2008a), logo, a aplicação de um material mais cominuido, ou seja, menor granulometria, pode favorecer o processo de superfície externa.

Segundo LETTERMAN (1999); a adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química (1):



em que:

A é o adsorvato,

B é o adsorvente e

A.B é o composto adsorvido.

Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (CAMARGO *et al.*, 2005), tais como:

- Ligações de Hidrogênio
- Interações Dipolo-Dipolo
- Interação de van der Waals

Essas forças são diferenciadas pela energia de adsorção envolvida, na qual uma molécula específica será adsorvida em relação a outras do sistema (SUZUKI, 1990). Por isso, a adsorção é um fenômeno que depende da área superficial e do volume dos poros. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas e a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido (ALVES, 2005).

O tempo que a molécula do adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas acima da superfície sólida (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) em que existe interação de atração entre a molécula adsorvida e a que está no meio fluido (CIOLA, 1981). O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, ou pH, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (FOUST *et al*, 1982).

A tecnologia dos processos de adsorção ainda se encontra em um estágio menos desenvolvido que a maioria dos processos e operações unitárias de separação tais como destilação, extração líquido-líquido, lixiviação e o processo de absorção em si. Tal evidência se justifica pela complexidade do fenômeno e pela escassez de dados experimentais completos que dificultam o desenvolvimento de novos modelos, bem como a avaliação daqueles apresentados na literatura. Esta complexidade pode ser atribuída a vários fatores, entre eles a não uniformidade da maioria dos sólidos, os quais são frequentemente heterogêneos, possuindo não só uma distribuição larga no tamanho de poros, mas também diferentes formas de poro, além de uma distribuição de energia nos sítios ativos, e poros bloqueados e interconectados (BRANDÃO, 2006).

O processo de adsorção, como já mencionado, é essencialmente um fenômeno de transferência de massa (CUSSLER, 1997). Existem quatro etapas, consecutivas e interdependentes, que são:

1. processo de difusão da molécula do meio fluido para a proximidade do material adsorvente;
2. difusão da molécula pela camada limite, na vizinhança do material adsorvente;
3. difusão pelos poros interconectados do adsorvato;
4. interação do adsorvato com a superfície do adsorvente.

Não menos importante, são as interações intermoleculares entre as moléculas da fase sólida e da fase adsorvida, dependentes não só do sistema sólido-fluido, mas também da temperatura.

3.3.1 Adsorção física e química

Adsorção é o fenômeno no qual as moléculas em uma fase fluida se concentram em uma superfície sólida (ALVES, 2005). Ocorre com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, solução-sólido, solução-gás. Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A adsorção física é não-específica, rápida e reversível. O adsorvato encontra-se ligado à superfície somente por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). A adsorção química é específica e envolve a formação de um composto bidimensional, como por exemplo, quando gases entram em contato com superfícies metálicas limpas (BUENO, 1980).

As forças que originam a adsorção física podem ser classificadas como discutido por Brandão (2006):

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

As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As contribuições de van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes tais como zeólitas que possuem estrutura iônica (ROMÃO *et al.*, 2003). Essas interações tem um longo alcance, apesar de fracas, sendo que a energia liberada quando uma partícula é adsorvida é da mesma magnitude da entalpia de condensação. Nesse caso, essa energia liberada pode ser adsorvida na forma de vibrações do retículo e dissipada por efeito térmico, de forma que tal energia é gradualmente perdida e a partícula finalmente adsorve na superfície através de um processo também conhecido como acomodação. A entalpia de fisissorção pode ser medida pelo aumento da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida, cujo valor normalmente aproxima-se de -20 kJmol^{-1} . Essa variação de entalpia não é suficiente para que ocorra quebra de ligações, de modo que uma partícula, assim que adsorvida, preserve sua identidade, embora possa ocorrer distorção na sua estrutura devido à proximidade da superfície do adsorvente.

A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido, devido à dispersão de seus sítios ativos e da adsorvidade. O caráter não

polar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão (por exemplo: oxidação ou incorporação de novas funções orgânicas), desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorvato (YING et al. 2007).

Na camada limite do fluido, a região da superfície do sólido adsorvente, ocorre uma mudança das propriedades do fluido, sendo esta região tratada como uma fase termodinamicamente diferente. É conveniente considerar esta camada interfacial como sendo composta pela camada da superfície do adsorvente, chamada simplesmente de superfície do adsorvente, e o espaço de adsorção no qual o enriquecimento do adsorvato pode ocorrer. Particularmente, esse conceito de área superficial não se aplica aos microporos das zeólitas, pois nestes, o espaço total de adsorção é ocupado pelo adsorvato, não ocorrendo a adsorção em camadas e sim o preenchimento dos poros com o adsorvato num estado condensado. O calor de adsorção envolvido é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. A substância não penetra na célula cristalina do sólido, porém se este último for altamente poroso, contendo muitos vasos capilares, a substância adsorvida penetrará por seus interstícios (RUTHVEN, 1984).

O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida, quando em processos exotérmicos. Os dados de uma adsorção física podem ser modelados muitas vezes, por arranjos matemáticos e as equações mais comuns são denominadas isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich (FOUST *et al.*, 1982).

Na adsorção química (quimissorção) as partículas se aderem à superfície através da formação de uma ligação química (normalmente covalente), e tendem a ocupar sítios que maximizem seu número de coordenação com o substrato. A entalpia de quimissorção é muito maior que a observada na fisissorção, apresentando valores da ordem de 200 kJmol^{-1} . Na adsorção química, ocorre um compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e a molécula adsorvida, resultando na formação de, pelo menos, um novo componente químico. Neste caso, as forças envolvidas são forças químicas específicas para a associação e formação de complexos, para a formação de ligações químicas livres, para as quais a ponte de hidrogênio seja talvez o melhor exemplo (GREGG & SING, 1982; DO, 1998).

A adsorção química envolve a interação química entre o adsorvato e o sólido adsorvente, o que conduz à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. O calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Por esta razão, somente a adsorção física é apropriada a uma operação contínua em estágios. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se

forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (ROMÃO *et al.*, 2003). As principais diferenças entre a adsorção física e química são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Características da adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças eletrostáticas como de <i>van der Waals</i>	Causada por compartilhamento de elétrons
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção = 2 – 6 Kcal/maol	Calor de adsorção = 10 -200 Kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: COUTINHO, *et al.* (2001).

3.3.2 Fatores que influenciam e controlam a adsorção

O processo de adsorção depende de vários fatores, os quais incluem: natureza do adsorvente, adsorvato e as condições de adsorção (SALAME *et al.*, 2003; ANIA *et al.*, 2002).

As características dos adsorventes incluem:

- Área superficial específica;
- Porosidade;
- Tamanho e distribuição dos tamanhos dos poros;
- Conteúdo de cinzas;
- Densidade;
- Natureza de grupos funcionais presentes na superfície.

O adsorvato pode ter seu comportamento definido por:

- Polaridade;
- Hidrofobicidade;
- Tamanho e envergadura da molécula;
- Solubilidade no meio fluido;
- Acidez ou basicidade, determinado pela natureza do grupo funcional presente.

As condições do sistema de adsorção incluem o controle de:

- Temperatura: normalmente a adsorção é exotérmica;
- Polaridade do solvente, quando aplicável;
- Velocidade de agitação: dispersão de partículas homogêneas;
- Relação sólido-líquido: quanto mais alta, maior a taxa de adsorção;
- Concentração inicial do adsorvato: taxa é proporcional à concentração inicial usada porque modifica o coeficiente de difusão;
- Ionização: geralmente adversa à adsorção por sólidos hidrofóbicos. Materiais altamente ionizados são fracamente adsorvidos, baixos pH's favorecem a adsorção de ácidos orgânicos e metais, enquanto que pH's elevados favorecem a adsorção de bases orgânicas;
- Presença de outras espécies, iônicas ou não, competindo pelos sítios de adsorção.

Grupos constituintes ou impurezas da superfície do carvão também podem limitar a adsorção, podendo repelir as moléculas do adsorvato (ISHIZAKI *et al.*, 1981).

O processo de adsorção é espontâneo e, portanto, tem lugar uma diminuição da energia livre de adsorção. As interações eletrostáticas aparecem, fundamentalmente, quando o adsorvato é um eletrólito que está dissociado ou protonado em solução aquosa. Estas interações podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da densidade de cargas sobre o adsorvente e adsorvato ou das forças iônicas da solução. As interações não eletrostáticas são sempre atrativas e incluem as forças de *van der Waals* (GREGG & SING, 1982).

3.4 AS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A capacidade de um material adsorver um soluto é dada pelo equilíbrio de fases, ou seja, o poder adsorativo que é obtido em função da concentração, no meio fluido e na superfície do sólido. Em alguns sistemas, pode-se traçar uma curva de concentração do soluto em função da fase fluida e, uma vez que esses processos ocorrem à temperatura constante, as curvas obtidas são denominadas *isotermas de adsorção*. Estas denotam a eficiência da adsorção e, a partir de uma isoterma, pode-se, por exemplo, prever a quantidade de carvão necessária para a retirada total ou parcial do adsorvato de um meio (CUSSLER, 1997).

A quantidade de substância adsorvida na superfície decresce com o aumento da temperatura, já que normalmente os processos de adsorção são exotérmicos. A uma temperatura constante, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato (em solução ou na fase gasosa) (BUENO, 2006). Os tipos de isotermas de adsorção são vários e suas expressões teóricas são derivadas de acordo com as diversas suposições acerca do comportamento dos componentes do sistema (KEANE, 1998).

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através de isotermas. O procedimento experimental consiste em colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Depois da filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de material adsorvido. Desta forma obtêm-se as curvas, denominadas isotermas. Esses podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. As isotermas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. Algumas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 3. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorbato do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações do adsorbato (CUSSLER, 1997).

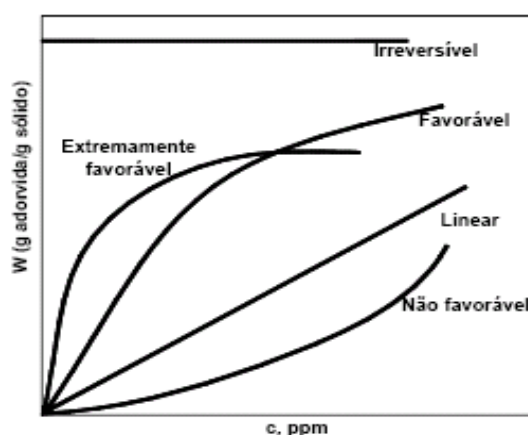


Figura 3: Isotermas de adsorção

Fonte: CUSSLER, 1997

Analisando a isoterma “favorável”, pode-se dizer que a parte inicial dessa curva é praticamente uma reta e indica que, nessa região, a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio. Existem consideráveis sítios na superfície do adsorvente que permanecem ainda livres. A parte da isoterma quase horizontal corresponde aos valores mais elevados de concentração em que a superfície do material adsorvente se encontra completamente saturada com o adsorbato (FÁVERE, 1994).

A estrutura do sólido deve ser avaliada, uma vez que esta é responsável pelas propriedades adsorptivas do mesmo. Quando se discutem as propriedades superficiais de sólidos, com grandes áreas superficiais específicas, é conveniente distinguir entre a superfície externa e interna de um sólido.

A linha de demarcação entre os dois tipos de superfície é feita de forma arbitrária. Porém, a superfície externa pode ser tomada como aquela que inclui todas as proeminências e todas as rachaduras que são mais largas que profundas. Outrossim, a superfície interna compreende as

paredes de todas as rachaduras, poros e cavidades, as quais são mais profundas que largas. Apesar da arbitrariedade, a distinção entre superfícies interna e externa é bastante útil.

Uma variedade de sólidos porosos possui superfície interna em várias ordens de grandeza maior que a superfície externa, portanto com superfície total predominantemente interna. Por outro lado, sólidos em baixa granulometria de várias substâncias possuem grande superfície externa e pequena, até mesmo negligenciável, superfície interna.

3.4.1 Classificação das isotermas

De maneira geral, os adsorventes podem ser classificados em função da sua estrutura porosa em seis tipos conforme as isotermas BDDT¹, já estabelecidas pela IUPAC, na Figura 4 (GREG e SING, 1982; WEBB e ORR, 1997).

O Tipo I é a do tipo Langmuir e é característica de adsorventes com poros extremamente pequenos (0,8 nm a 1,8 nm). Baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa. A isoterma do tipo II corresponde à formação de multicamadas, representando adsorvente não poroso ou de poros relativamente grandes.

A isoterma do tipo III é relativamente rara; a adsorção inicial é lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas. Quanto às isotermas do tipo IV e V estas refletem o fenômeno da condensação capilar, característicos de materiais mesoporosos. E por fim, a isoterma do tipo VI é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme e é bastante rara, onde a adsorção ocorre em etapas.

¹ BDDT: Brunauer, Deming, Deming and Teller, também denominada Classificação BET, de Brunauer, Emmett and Teller, ou simplesmente Classificação de Brunauer.

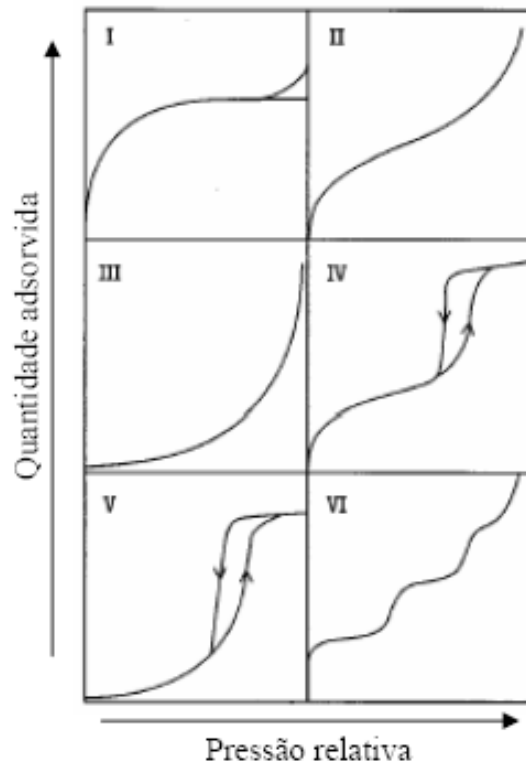


Figura 4: Tipos de isothermas de adsorção

Fonte: GREG e SING (1982); WEBB e ORR (1997).

3.4.1.1 Isotherma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais simples para representação das isothermas de adsorção, e corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada. Para esse modelo devem ser feitas algumas considerações como: a superfície de um sólido é constituída por um numero finito de sítios de adsorção nos quais as moléculas se adsorvem; cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula; todos os sítios possuem a mesma energia adsorviva e não existem interações ente moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (BRANDÃO, 2006). O modelo proposto por Langmuir tem sua forma geral conforme (2):

$$Q_e = \frac{q_0 b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (2)$$

que pode ser expressa na forma linearizada por (3):

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{b q_0} \times \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_0} \quad (3)$$

em que:

Q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida ($\text{mg}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$);

C_{eq} é a concentração no equilíbrio na fase líquida (mg/L) e

q_0 é um parâmetro de Langmuir que representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada ($\text{mg}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$).

A constante b também é um parâmetro de Langmuir, que está relacionado com a constante de equilíbrio de Langmuir, K_L , dada pela expressão (4):

$$K_L = q_0 \times b \quad (4)$$

Considera-se que o adsorbato comporta-se como um gás perfeito no modelo de Langmuir. As partículas adsorvidas são confinadas em uma camada monomolecular, todas as partes da superfície apresentam a mesma energia de adsorção. Pode-se considerar ainda que não há interação adsorbato-adsorbato e que as moléculas adsorvidas são localizadas, ou seja, possuem pontos de ligação na superfície definida.

3.4.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura de multicamadas, e não prevê a saturação da superfície. É um modelo alternativo ao proposto por Langmuir (TAVARES *et al.*, 2003). O modelo considera o sólido heterogêneo e distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. É possível interpretar a isoterma teoricamente em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas.

Este modelo se aplica bem em dados experimentais de faixa de concentração limitada (SUZUKI, 1990). Este modelo de isoterma é aplicado somente abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação) a partir da qual ocorre a condensação ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é mais significativo (SUZUKI, 1990). O modelo é dado pela expressão em (5):

$$Q_e = kC_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

que pode ser expresso na forma linearizada:

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

em que:

Q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida (mg/g de adsorvente) e

C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg/L).

Os parâmetros empíricos de Freundlich são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. As constantes estão relacionadas à distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente.

Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. O expoente “n” fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de “n” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favorável (LATINI, 2006).

3.4.1.3 Modelo de Tempkin

A equação da isoterma de Tempkin considera que o calor de adsorção de todas as moléculas contidas na camada diminui linearmente com a sua cobertura devido a interações adsorvente-adsorbato, e que a adsorção é caracterizada pela distribuição uniforme de sítios de energia de ligação, até uma energia máxima de ligação (MANE, 2007; HAMDAOUI, 2007).

A isoterma de Tempkin pode ser utilizada de acordo com a equação 7:

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln K_T C_e) \quad (7)$$

A equação 7 pode ser expressa em sua forma linear como em 8:

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (8)$$

As constantes da isoterma K_T e B podem ser obtidas a partir do gráfico q_e versus $\ln(C_e)$. K_T é a constante da ligação de equilíbrio ($L \cdot mol^{-1}$) correspondendo a energia máxima de ligação. A constante B está relacionada com o calor de adsorção, onde $B = (RT/b)$; T corresponde à temperatura absoluta em K e R à constante universal dos gases, $8,314 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ (MALKOC, NUHOGLU, 2007; MANE, 2007).

3.4.1.4 Isoterma de Elovich

A equação definida pelo modelo de Elovich é baseada no princípio cinético assumindo que os sítios de adsorção aumentam exponencialmente com a adsorção, o que implica na adsorção em multicamada. Esta equação pode ser expressa pela relação em 9:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (9)$$

E sua forma linearizada é dada por 10:

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (10)$$

K_E é a constante de equilíbrio de Elovich ($L \cdot mg^{-1}$) e q_m é a capacidade máxima de adsorção ($mg \cdot g^{-1}$). As constantes K_E e q_m podem ser calculadas pelo gráfico $\ln(q_e/C_e)$ versus q_e (HAMDAOUI, 2007).

Em caso de obter algum parâmetro de Langmuir negativo, este não tem sentido fisicamente. Indica que este modelo não se ajusta para explicar o processo de adsorção, ou seja, não seguem as hipóteses consideradas no modelo (BARROS, 2001). Vale ressaltar que este tipo de isoterma é característico da adsorção de gases, sendo geralmente utilizado em estudos de adsorção de líquidos para caracterização do adsorvente e determinação da área superficial.

3.5 ADSORVENTES

Os adsorventes podem ser classificados conforme o tamanho dos poros e de acordo com sua polaridade. O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente, portanto, a distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente. Já em relação à polaridade, os adsorventes podem ser classificados em polares ou hidrófilos e apolares ou hidrofóbicos. Em geral, os adsorventes hidrofílicos ou polares são empregados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas. Já os apolares ou hidrofóbicos são empregados para a remoção de espécies menos polares (BRANDÃO, 2006).

Além disso, conforme o método de elaboração, aplicação e utilização dos adsorventes é possível classificá-los em cinco categorias distintas: (i) carvões ativados; (ii) biosorventes (estritamente relacionados com a sua aplicação no que se refere ao "processo de biossorção"), (iii) carvão de osso (material granular obtido pela carbonização de ossos animais); (iv) adsorventes a base de quitina e quitosanas; e (v) resinas de troca iônica (OLIVEIRA e FRANCA, 2008).

3.5.1 Carvão ativado

O adsorvente mais comumente utilizado é o carvão ativado. Carvões ativados são materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna (Figura 5). Após a carbonização e ativação do material precursor, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente, que são responsáveis por interações físicas e químicas específicas com um sortimento de adsorvatos de grande relevância nos processos de adsorção. Em termos simples, carvões ativados podem ser

descritos como termicamente sólidos produzindo carbonos com alta porosidade, altas áreas de superfície interna (geralmente varia de 500 até 2000 m² g⁻¹) e que compõem uma adequada superfície química (que pode transmitir um grau de reatividade). Devido à sua elevada capacidade de adsorção de um amplo espectro de adsorvatos (íons metálicos, corantes, fenóis e derivados fenólicos, e outros), carvões ativados são bastante versáteis e são os adsorventes mais comuns atualmente a serem utilizados na indústria química e de outros setores em todo o mundo (RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998; CLAUDINO, 2003; MORENO *et al.*, 2005; BASAL e GOYAL, 2005; BOURKE *et al.*, 2007).

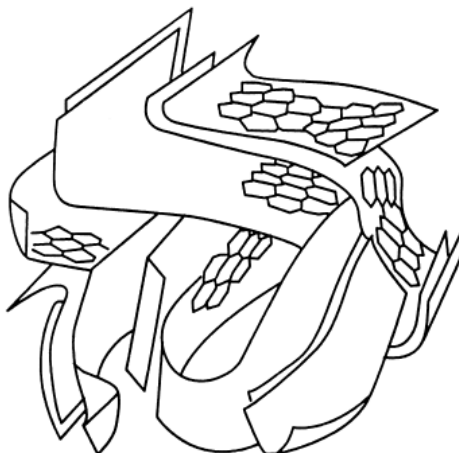


Figura 5: Esquema da microestrutura de um carvão ativado

FONTE: RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO (2004).

Na maioria dos casos, os carvões ativados são preparados através do tratamento com gases oxidantes de precursores carbonizados, ou por carbonização de materiais carbonosos, misturados com produtos químicos desidratantes, em condições adequadas para desenvolver porosidade (RODRIGUES-REINOSO, 2004).

A estrutura e a composição do carvão ativado derivam tanto de suas propriedades adsorventes, como de suas propriedades químicas. As propriedades adsorventes se devem principalmente a alta superfície interna do carvão ativado, onde as moléculas de gás e soluto se movem desde o fluido até o interior da partícula, e se unem na superfície do carvão principalmente por forças de dispersão, de forma que a concentração do gás e do soluto na interface é mais alta do que a do fluido. Como a maior parte da superfície do carvão ativado reside em microporos, são estes os principais responsáveis por sua capacidade de adsorção (RODRIGUES-REINOSO, 2004).

Os carvões ativados podem ser fabricados na forma de pó ou na forma granular, a partir de uma grande variedade de matérias-primas. O carvão ativado granular (CAG), é considerado como o melhor adsorvente para a eliminação de compostos, tais como: os subprodutos derivados da desinfecção, que incluem os trihalometanos e outros compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural que é a causadora da cor, odor e sabor de muitas das águas naturais. O carvão ativado em pó é usado com os

mesmos propósitos que o CAG, a diferença está no tamanho, (aproximadamente 44 µm do pó frente a 0,6-4 mm do granular) que permite velocidades de adsorção mais rápidas. Os carvões ativados em pó são utilizados geralmente como aditivos em batelada, na separação e concentração de produtos em áreas tão diversas como alimentação, produtos farmacêuticos, químicos, petróleo, energia nuclear, e indústrias automotivas (CASTILLA, 2004; BANSAL e GOYAL, 2005).

Os usos mais comuns para o carvão ativo são: a adsorção de gases (na forma de filtros) e o tratamento de águas, onde o carvão se destaca por reter em seus poros impurezas e elementos poluentes, tais como metais e corantes (FERNANDES, 2005).

Apesar da multiplicidade de aplicações, os carvões ativados apresentam algumas desvantagens como o alto custo, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente. Outras desvantagens são: não-seletividade (para carbonos não-adaptados, que é o caso geral), ineficácia de certos tipos de sorbatos e alto custo, devido principalmente à regeneração não linear dos carbonos saturados que, em geral, decorrem na perda da capacidade de adsorção. Estes aspectos desfavoráveis são as principais razões para conduzir pesquisas sobre a obtenção de carvões ativados a partir de materiais precursores como resíduos agrícolas ricos em compostos lignocelulósicos e de custo reduzido. (SAVOVA et al., 2001; DALLAGO *et al*, 2005; CRINI, 2006; DIAS et al., 2007).

3.5.2 Preparação e produção de carvão ativado

Os carvões ativados podem ser obtidos de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita (ou oxidação). A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 – 800°C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900°C (DI BERNARDO, 2005).

As matérias-primas mais comuns na produção do carvão ativado são materiais que possuem um alto teor de carbono, tais como: carvão de origem mineral, animal, madeiras ou cascas de frutos de diversos vegetais, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de azeitona, grão de café, entre outros materiais carbonáceos. Os precursores do carvão ativado são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico, sem que haja fusão ou abrandamento que impeça a formação de microporos. Caso a porosidade dos precursores seja baixa, é necessário ativá-los (CLAUDINO, 2003).

Estes poderiam ou não envolver ácidos sintéticos, bases e outras substâncias num fluxo de gases ativantes tais como vapor (H₂O), nitrogênio (N₂) ou dióxido de carbono (CO₂). Seu rendimento e qualidade podem ser melhorados pela remoção da umidade. Micro-ondas podem ser usadas para a pirólise da fonte de carvão. Por exemplo, o lignito e turfa são processados

através de uma carbonização a baixas temperaturas, seguida do tratamento com vapor ou hidróxido de potássio. O carvão pode ser convertido em resinas de troca catiônicas por sulfonação, ou por nitração e redução. Alguns processos tratam materiais carbonosos com ácido fosfórico e/ou cloreto de zinco, resultando numa mistura carbonácea a elevada temperatura, seguida pela remoção dos agentes ativantes através da lavagem com água (ORMI, 2006).

O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedade do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor (SOARES, 2001).

3.5.2.1 Carbonização

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise), do precursor em atmosfera inerte, que é a segunda etapa de obtenção do carvão ativado a temperatura superior a 473 K (200°C), geralmente em torno de 600°C. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO , H_2 , CO_2 , CH_4), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os átomos de carbono residual são então agrupados em pilhas de chapas aromáticas lisas conhecidas, como cristalitos grafiticos elementares. A disposição desses cristalitos é irregular, deixando interstícios livres entre eles, e aparentemente como resultado da deposição e decomposição de alcatrões, esses espaços são preenchidos ou bloqueados com carbono desorganizado. Por isso, poros muito finos e fechados são criados nessa etapa, e o produto carbonizado tem geralmente uma pequena capacidade de adsorção (RODRIGUES-REINOSO *et al.*, 1998; WIGMANS, 1989).

Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são: a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima (SOARES, 2001).

O carvão obtido por carbonização de materiais celulósicos e carvão mineral é essencialmente microporoso, mas esta microporosidade pode tornar-se ocupada ou parcialmente bloqueada com o alcatrão ou outros produtos de decomposição. Neste caso, para aumentar o volume destes microporos, a gaseificação é necessária. Isto é usualmente acompanhada por reação com vapor de água ou dióxido de carbono acima de 800°C, nos quais as moléculas de gás penetram no interior do carvão para remover átomos de carbono (RODRIGUES-REINOSO *et al.*, 1998).

3.5.3 Propriedades Físico-Químicas dos Carvões Ativados

As propriedades do carvão ativado é dependente de vários fatores, como: o processo de ativação a que o carvão foi submetido, granulometria, área superficial, densidade, pH, teor de cinzas, estrutura interna dos poros, presença de grupos funcionais na superfície dos poros que

conferem alta reatividade da superfície, dimensões dos poros e alta resistência mecânica (MUSSATTO & ROBERTO, 2004).

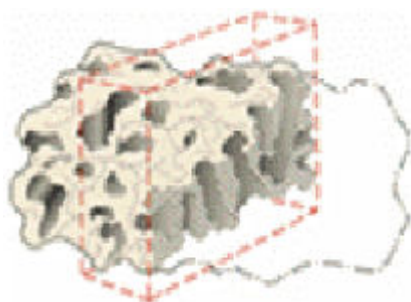
As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004).

3.5.3.1 *Textura*

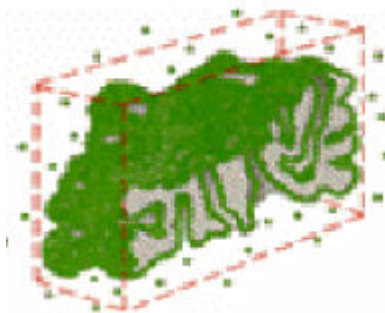
A maior parte das aplicações de adsorventes requer um grande volume de poros de pequeno diâmetro, menor que 50 nm. O controle da distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial do carvão ativado são importantes aspectos na sua preparação. Carvões ativados são, geralmente, microporosos, mas devem conter também macro e mesoporos, que são muito importantes na acessibilidade das moléculas de adsorvato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida (CAMPOS, 1996). Devido à importância da distribuição de poros é necessário caracterizar a estrutura porosa do carvão ativado, e para isso existem várias técnicas. A técnica mais comumente empregada para a caracterização da porosidade de carvões ativados é a adsorção física de gases e vapores com moléculas de dimensões e propriedades conhecidas, tais como N_2 e CO_2 pelo método de BET. Quando uma estimativa aproximada da porosidade e superfície interna é aceitável, a adsorção de outras moléculas (de tamanhos e propriedades conhecidas) são também utilizadas para a caracterização da textura de carbono (por exemplo, o iodo, azul de metileno, rodamina B e outros). A porosidade é a propriedade principal responsável pela textura do carbono e conseqüentemente irá ditar as suas propriedades mecânicas, que são fundamentais para a concepção e seleção do tipo de equipamento a ser empregado em processos de adsorção de larga escala (DIAZ, 1999; OLIVEIRA e FRANCA, 2008).

A velocidade de adsorção representa a combinação de efeitos de difusão através da camada laminar do fluido que circunvizinha o constituinte, difusão interfacial e adsorção no interior dos poros da superfície (SOARES, 2001).

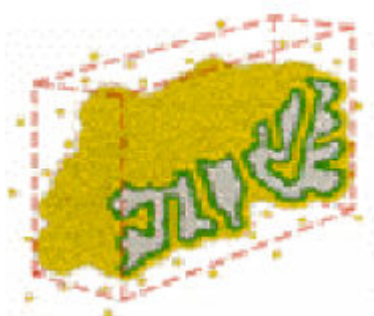
Na Figura 6, é representado um modelo de preenchimento das monocamadas em um sólido poroso.



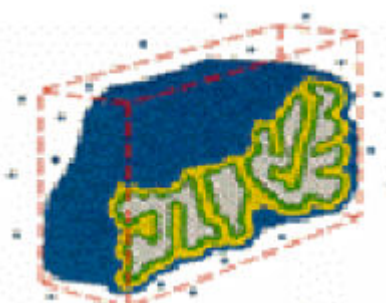
1- Seção de uma partícula de um sólido poroso. 30% de saturação.



2 - Ocupação da primeira camada,



3- Estágio de formação de multicamadas



4 - Preenchimento do volume do poro, e condensação por capilaridade, 70% de saturação.

Figura 6: Representação do preenchimento das monocamadas em um sólido poroso

Fonte: Gás Sorption (2002).

3.5.3.2 Área Superficial

A área superficial interna de adsorventes microporosos é freqüentemente utilizada como medida para descrever o desenvolvimento dos poros (Suzuki, 1990). Um dos meios mais comuns na determinação da área específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente usados para esse fim são gases. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor, em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim, um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvido pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies (COUTINHO *et al.*, 2001).

A determinação experimental da área da superfície total dos sólidos porosos é realizada pelo método mais importante já elaborado, o método BET. Criado em 1938, por Brunauer, Emmett

e Teller, o método é baseado na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de algumas experiências, determinarem o volume de nitrogênio (V_m) necessário, para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido. A equação de BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, obtém-se o volume da monocamada (V_m), através do volume de gás adsorvido (V), a uma determinada pressão. A relação linear só é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorbato, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05-0,35. O valor máximo dessa faixa determina o ponto onde começa a formação de camadas múltiplas (COUTINHO *et al.*, 2001; SUZUKI, 1990; LE PAGE *et al.*, 1987).

3.5.3.3 Porosidade

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC estabelece uma classificação porosa assim resumida:

Quanto à forma: Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos que se comunica com a superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado, conforme é representado na Figura 7. Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte.

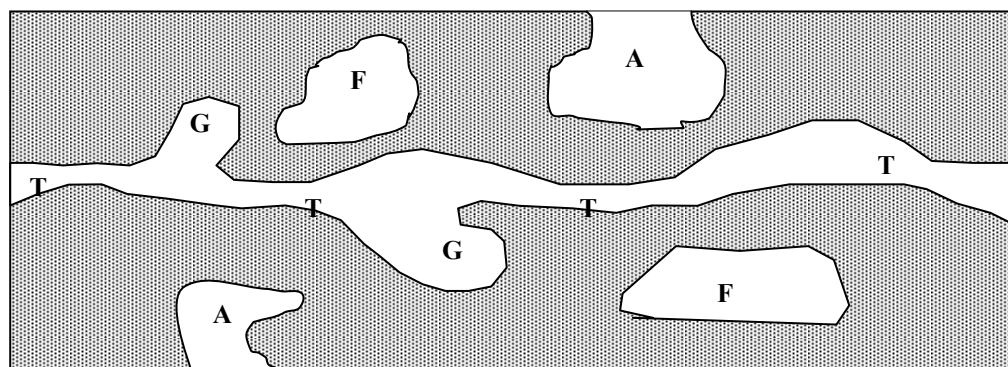


Figura 7: Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.

Fonte: GREG e SING, 1982

Quanto à dimensão dos poros: Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC, propõe a seguinte classificação de poros como apresentada na Figura 8 e Tabela 2.

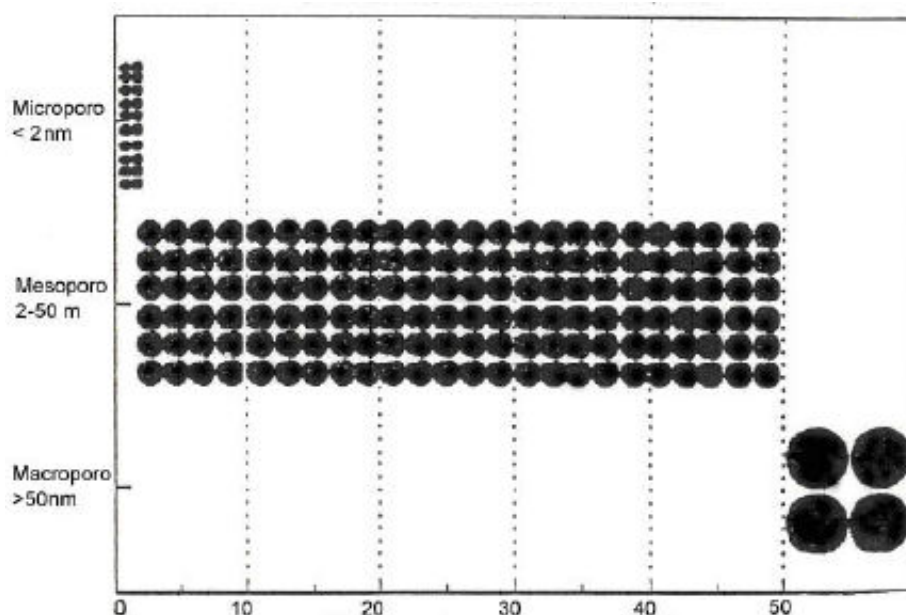


Figura 8: Esquema representativo da classificação dos poros conforme as dimensões.

Fonte: IUPAC, 1982

Tabela 2: Classificação de poros segundo a IUPAC

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

Fonte: GREG e SING, 1982

Em relação ao tipo de poros, Kanebo (1992) prevê a existência de três tipos de poros, conforme mostrado na Figura 9.

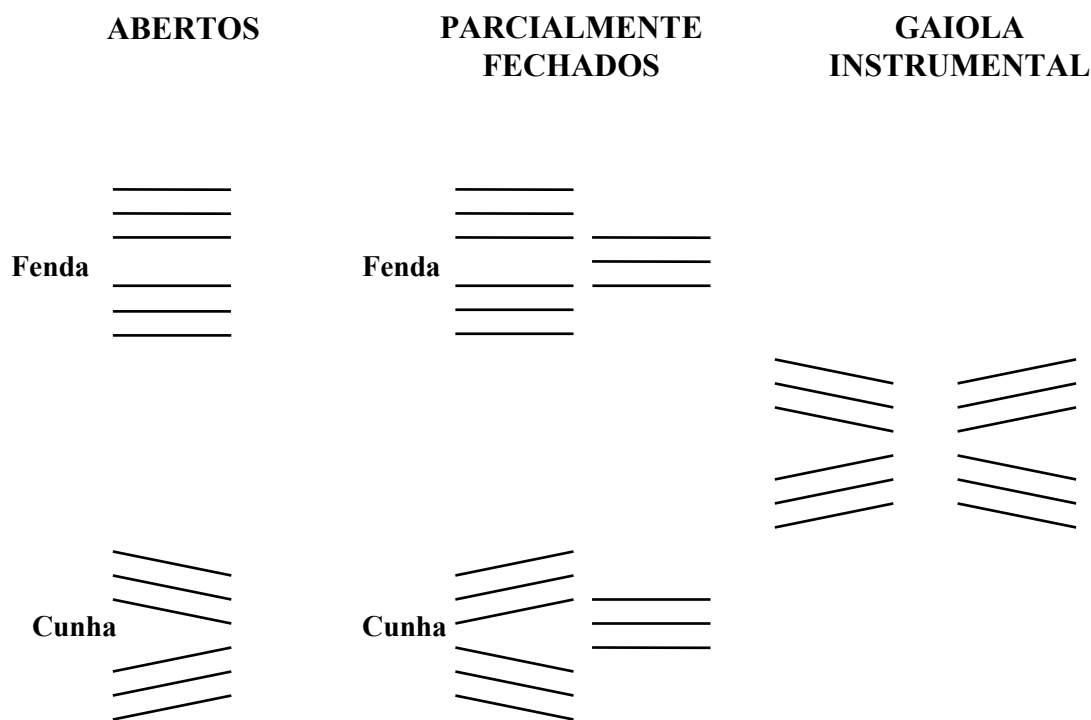


Figura 9: Tipos de microporos segundo o modelo de Kanebo (1992).

Fonte: Soares, 2001.

3.5.3.4 Química Superficial

Embora a estrutura física fosse o principal enfoque da caracterização de carvões ativados por décadas, desde a sua introdução em escala industrial, no início dos anos 90 (POLLARD, 1992), é agora amplamente reconhecido e aceito que uma completa caracterização adsorventes consiste também na investigação da sua estrutura química (RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998). A este propósito, a ênfase deve ser colocada na determinação dos tipos de grupos funcionais oxigenados presentes, que desempenham um papel importante em influenciar a superfície características e, conseqüentemente, o comportamento de um carvão ativado.

A química superficial dos materiais carbonosos depende essencialmente, de seu conteúdo de heteroátomos, principalmente de seu conteúdo em complexos superficiais de oxigênio. Estes determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas (CASTILLA, 2004).

Os átomos de carbono dos extremos de uma lâmina aromática são muito propensos à formação de ligações C-O, C-S, C-Cl, etc. Ao ser a estrutura do carvão tão desordenada, e os tamanhos dos microcristais tão pequenos, a quantidade de heteroátomos que podem ser incorporados ao carvão é elevada, a ponto de modificar suas propriedades adsorventes (RODRIGUES-REINOSO, 2004).

Assim, quando um sólido tal como um material carbonoso é submerso em água, desenvolve sobre sua superfície, uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais

superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das características da superfície do carvão. A carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial positiva (em carvões sem grupos nitrogenados) é mais incerta, já que pode provir de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em elétrons, nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis (CASTILLA, 2004; BARTON *et al.*, 1997).

Muitas propriedades dos materiais carbonosos, em particular sua umidade e comportamento de adsorção, são decisivamente influenciadas pelo oxigênio quimissorvido (BOEHM, 2002).

O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e componentes inorgânicos (cinzas). A matéria mineral (cinzas) do adsorvente tem, por regra geral, um efeito deletério sobre o processo de adsorção, já que pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorvato (CASTILLA, 2004).

Dentre os heteroátomos presentes na superfície dos carvões, o mais importante desses elementos é o oxigênio, que pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais, os quais são similares aos conhecidos da química orgânica (BOEHM, 2002).

Os grupos funcionais, conforme a Figura 10 podem afetar a capacidade de adsorção e podem ser modificados por tratamentos térmico e químico (JUNG *et al.*, 2001). As características químicas superficiais dos materiais carbonosos, determinadas pela acidez ou pela basicidade, podem ser alteradas quando na fase líquida ou gasosa, em tratamento, existir agentes oxidantes como, por exemplo, o ozônio, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de carbono, etc, e com soluções oxidantes como ácido nítrico, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, permitindo assim, a modificação da natureza e a quantidade de oxigênio na superfície complexa do carbono (RODRIGUES-REINOSO, 1998; FIGUEIREDO, 1999).

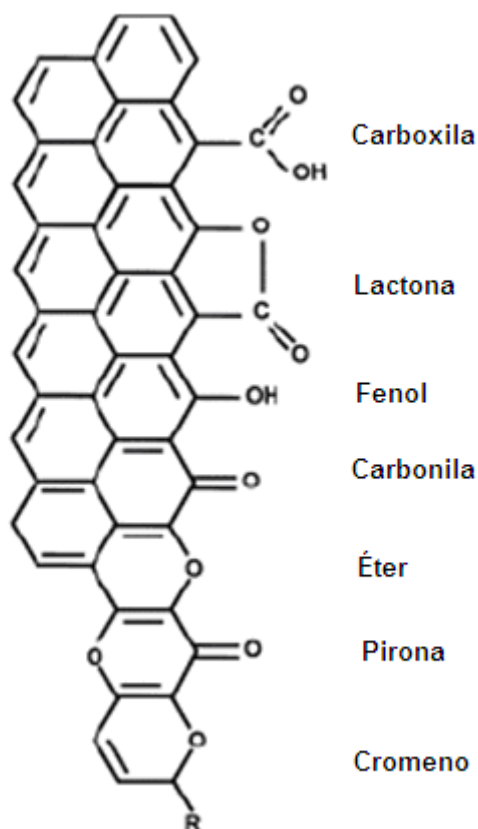


Figura 10: Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.

Fonte: FERNANDES (2005)

Estes tratamentos fixam certa quantidade de complexos de oxigênio na superfície do adsorvente como carboxila, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres, que tornam o material carbonoso mais ácido e hidrofílico, diminuindo o pH até sua estabilização, e aumentando a densidade da carga superficial. Ao mesmo tempo, os sítios de superfície básica estão associados à acidez de Lewis, justificado pelo fato de que um aumento no conteúdo de oxigênio no carvão diminui a densidade eletrônica dos planos basais e conseqüentemente reduz a basicidade da superfície do carvão (LOPES - RAMON *et al.*, 1999; CASTILLA *et al.*, 2000).

A ativação na fase gasosa aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e grupos carbonílicos na superfície do carvão, enquanto que a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos (FIGUEIREDO *et al.*, 1999).

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

Além do oxigênio, tem-se ainda outros heteroátomos como o nitrogênio, hidrogênio e fósforo. O conteúdo dos heteroátomos depende da origem do carvão e do método de ativação. O nitrogênio se apresenta na forma de aminas e grupos nitro e o fósforo como fosfato.

Caracterização química dos grupos oxigenados na superfície de carbono não pode ser feita por uma única técnica analítica de precisão. No entanto, ela pode ser razoavelmente feita por métodos qualitativos, tais como espectroscopia de infravermelho (mais como estimativas), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de dessorção térmica, medidas eletrocinéticas e técnicas titulométricas (BOEHM, 2002).

A identificação dos grupos funcionais por técnicas titulométricas foi desenvolvida por Boehm (1994), na qual o carvão reage com uma série de bases e a quantidade de base neutralizada é medida. O método de Boehm, embora certamente não preciso, é o método mais frequente empregado na literatura para determinação dos grupos oxigenados sobre a superfície de carbono de adsorventes preparados a partir de resíduos agrícolas. Titulações com bases progressivamente mais fortes fornecem informações sobre a carga superficial total, bem como as funções oxigenadas individuais na superfície dos carvões (TOLES *et al.*, 1999).

3.5.3.5 pH

O pH da solução é um dos fatores chaves que controla a adsorção de eletrólitos e polieletrólitos orgânicos, já que determina as interações eletrostáticas. Assim, o pH da solução determina a carga superficial do carvão e a dissociação ou protonação do eletrólito. O pH na qual a carga superficial total é nula é denominado ponto de carga zero (pH_{pcz}). Quando o pH da solução é menor que o pH_{pcz}, sua carga superficial total ou externa, estará carregada positivamente. Assim, os carvões ácidos tem um pH_{pcz} menor que 7, enquanto que os básicos, tem um pH_{pcz} maior que 7 (CASTILLA, 2004).

Segundo CHINGOMBE *et al* (2005) o comportamento eletrocinético do carvão ativado em solução é uma das propriedades mais importantes na caracterização deste material. Partindo-se do princípio de que os carvões ativados tem caráter anfótero devido aos vários grupos funcionais na sua superfície e a presença do elétron π , é sempre importante avaliar seu ponto isoelétrico (PIE).

O ponto isoelétrico (PIE) pode ser estabelecido através do Potencial Zeta. Esta medida determina o caráter global da superfície para diferentes valores de pH. O ponto isoelétrico indica as características catiônicas ou aniônicas da superfície do carvão e define-se como o logaritmo negativo da atividade dos íons para o qual a carga líquida no plano de cisalhamento é nula. É obtido pela medida do potencial Zeta na presença de um eletrólito. Considerando um sistema em que íons H^+ e OH^- sejam os íons determinantes do potencial, o ponto isoelétrico (PIE) é aquele para o qual o potencial zeta é zero (MENENDEZ, 1995).

TSAI et al (2005) que trabalharam com diatomita, encontraram o ponto isoelétrico para pH igual a 1,5 e para valores maiores que 1,5 apresentam cargas negativas. Eles acreditam que esse comportamento é devido à presença de grupos hidroxilas em sua superfície.

3.5.3.6 *Temperatura*

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

3.5.4 **Carvão ativado elaborado a partir de resíduos agro-alimentares**

Os resíduos agrícolas que podem ser usados como matérias prima para a obtenção de adsorventes por serem ricos em material carbonáceo e lignocelulósicos. O elemento básico diferenciado na composição química desses materiais, em comparação com outros alimentos de origem vegetal, é o seu conteúdo de carboidratos estruturais, principalmente a celulose e hemicelulose que corresponde a 70%-80% da matéria seca. Aliado ao elevado teor de lignina (6%-12%), devido ao alto grau de amadurecimento da planta no momento da colheita. Também é baixo o seu conteúdo de proteína bruta, além de sua digestibilidade (SOUZA, 2006).

Os materiais lignocelulósicos são constituídos por três grupos principais de compostos orgânicos: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é uma substância orgânica notavelmente pura, formada unicamente por unidades de glicose que se unem para formar uma molécula gigante de cadeia reta. É um composto químico orgânico que existe em maior abundância nas plantas e em toda superfície vegetal terrestre. As hemiceluloses estão geralmente relacionadas com as gomas vegetais, com cadeias moleculares mais curtas que as celulosas e derivam, principalmente, de cadeias formadas pelo açúcar pentose. As ligninas são compostos aromáticos e tem como função principal nos tecidos vegetais, proporcionar rigidez, resistência e defesa contra enfermidades. O conteúdo de lignina nas plantas aumenta com a maturidade fisiológica (SOUZA, 2006).

Dentre os materiais carbonáceos e lignocelulósicos encontram-se resíduos do beneficiamento de vários produtos agrícolas. Podem ser citados os resíduos do beneficiamento do café, da soja, o bagaço da cana de açúcar, as cascas obtidas do processamento do feijão, cascas

de coco, caroços de azeitona e pêssego e o sabugo de milho, dentre outros. Além de produtos agrícolas podem ser citadas as cascas do processamento do camarão.

COUTINHO *et al.* (1998) realizaram um trabalho onde foi desenvolvido um adsorvente utilizando fibra de celulose proveniente da madeira *eucalyptus*. O material foi carbonizado em mufla elétrica sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, as amostras foram ativadas em atmosfera de CO₂. Como resultados obtiveram-se amostras de carvões ativados com área superficial na faixa de 700m²/g, raios com valores em torno de 10Å e volume de poros numa ordem crescente em função do tempo de residência. Esses resultados indicam que o material possui qualidade apropriada para ser aplicado em diversos processos de adsorção e separação de líquidos e/ou gases.

HIRATA *et al.* (2002) utilizaram borra de café para produção de um adsorvente de baixo custo que fosse compatível com o carvão ativado comercial e a cerâmica ativada. O trabalho tinha como objetivo a remoção de alguns corantes de caráter básico, (laranja II, azul de metileno e violeta genciana) de águas residuárias, verificando a eficiência de dois tipos de carbonização (mufla a 800°C, sob atmosfera de nitrogênio e forno micro-ondas a temperatura de 400°C). Após realização dos experimentos os autores concluíram que os adsorventes produzidos a partir de borra de café apresentaram maiores desempenhos que os carvões ativados e materiais cerâmicos ativados. Em relação ao método de carbonização, observou-se que houve uma economia de energia no método empregado em micro-ondas quando comparado ao forno mufla.

Com o objetivo de remover o íon ferro III, SIRCHOTE *et al.* (2002) desenvolveram adsorventes a partir do bagaço, pericarpo do fruto da borracha e cascas de coco. Eles carbonizaram os materiais crus em forno mufla, a 300, 400 e 450°C para bagaço, pericarpo do fruto da borracha e casca de coco, respectivamente. Após esta etapa fizeram a ativação química com solução concentrada de ZnCl₂ e em seguida as amostras foram ativadas em forno mufla a 600 e 800°C. Após a preparação dos carvões ativados foi feita a análise da adsorção do ferro III por espectrofotometria de absorção atômica. A quantidade máxima de ferro III adsorvida por grama de adsorvente foi de 0,66 mmol/g, 0,41 mmol/g e 0,18 mmol/g para bagaço, pericarpo e casca de coco, respectivamente. Com relação à dependência da temperatura dessa adsorção o processo mostrou ser exotérmico com calor de adsorção de aproximadamente -8,9 KJ/mol, -9,7 KJ/mol e -5,7 KJ/mol para bagaço, pericarpo da fruta da borracha e casca de coco, respectivamente.

ASSENHAIMER (2003) desenvolveram um material adsorvente de íons sulfato, a base de resíduos obtidos do processamento de camarão. O adsorvente alternativo, após a desmineralização, desproteínização e desacetilação, forneceu materiais quitinosos em forma de *flakes* como sólidos adsorventes. O adsorvente produzido, constituído por quitina, apresentou

potencial para ser reaproveitado na produção de biomateriais adsorventes alternativos de íons sulfato e molibdato presentes em efluentes industriais em meio ácido ($\text{pH} < 4,5$).

MOLINA-SABIO & RODRIGUEZ-REINOSO (2004) avaliaram o uso de caroços de pêssego e azeitona como precursores para um carvão ativado granular utilizando H_3PO_4 , ZnCl_2 e KOH como agentes ativadores. Apesar dos três materiais desenvolverem alta porosidade, houve diferenças nítidas com relação aos poros desenvolvidos. Enquanto o KOH desenvolveu um alargamento nos microporos, o ZnCl_2 desenvolveu pequenos mesoporos e o H_3PO_4 proporcionou uma distribuição mais heterogênea no tamanho dos poros.

A partir da noz *Terminalia arjuna* foi desenvolvido um adsorvente com o objetivo de remover fenol de águas residuais (MOHANTY *et al.*, 2005). A matéria-prima seca foi submetida à ativação química com ZnCl_2 . Fez-se a carbonização em reator tubular de 300 – 600°C, sob atmosfera de N_2 após a ativação do material. O carvão obtido apresentou substancial capacidade de adsorção de fenol em soluções aquosas diluídas. O carvão apresentou área superficial e volume do microporo em torno de 1260 m^2/g e 0,522 cm^3/g , respectivamente. A máxima remoção de fenol foi obtida a pH 3,5, aproximadamente 93% da dose de 10g/L de adsorvente e 100g/L de concentração inicial.

Investigando o uso do bagaço de cana para remoção de derivados do petróleo (gasolina e n-heptano em soluções aquosas em temperatura ambiente) como contaminantes de efluentes, BRANDÃO (2006) observou que o resíduo possuía caráter promissor como adsorvente, sendo capaz de adsorver até 99% de gasolina e 90% de n-heptano contido em soluções contendo 5% destes contaminantes. Além disso, a cinética de adsorção foi bastante rápida (com tempos de equilíbrio inferiores a 5 minutos) e a adsorção do tipo favorável em multicamadas.

3.6 A RADIAÇÃO POR MICROONDAS

3.6.1 A energia de microondas

A existência de ondas eletromagnéticas foi proposta por James Clerk Maxwell em 1864, através de suas famosas equações. Em 1888 Heinrich Hertz foi o primeiro a demonstrar, experimentalmente, a existência de ondas eletromagnéticas ao construir um dispositivo capaz de produzir ondas de rádio.

O desenvolvimento da tecnologia de microondas ocorreu principalmente durante a II Guerra Mundial. Os fornos de microondas começaram a ser utilizados para aquecimento de alimentos na década de 50 (Kingston, 1988).

Esse processo de aquecimento representou um grande avanço, principalmente no setor alimentício. Pesquisas em secagem realizadas para diferentes produtos, demonstram que a

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

3.6.2 Forma de geração das microondas

A radiação é uma forma de energia que se propaga como uma onda eletromagnética. Dentro do espectro eletromagnético, a radiação de microondas é aquela caracterizada pelo intervalo de frequência entre 300MHz e 300GHz (Figura 11). A radiação por microondas é uma forma de energia que, movendo-se através de objetos, pode sofrer fenômenos de reflexão, transmissão e absorção. As microondas são refletidas por superfícies metálicas e refratadas por materiais dielétricos. Sua propriedade mais importante para a tecnologia de alimentos é a absorção por materiais dielétricos, em forma de calor (ENGELDER & BUFFLER, 1991).

De acordo com o regulamento da Comissão Federal de Comunicações e das Leis Internacionais de Rádio, somente quatro frequências são permitidas para uso industrial, científico e doméstico: 915 ± 25 , 2.450 ± 13 , 5.800 ± 74 e 22.125 ± 125 , em MHz. Os fornos de microondas comerciais fabricados para uso doméstico ou para laboratórios empregam microondas de 2.450 MHz. A potência que se gera em um forno de microondas do tipo doméstico ou analítico cobre uma faixa de 600 a 700 W, mas alguns equipamentos mais modernos operam com uma potência de até 1.100 W, o que, em outras palavras, significa um fornecimento de até 15.774 cal/min (Pereira Filho, 1999).

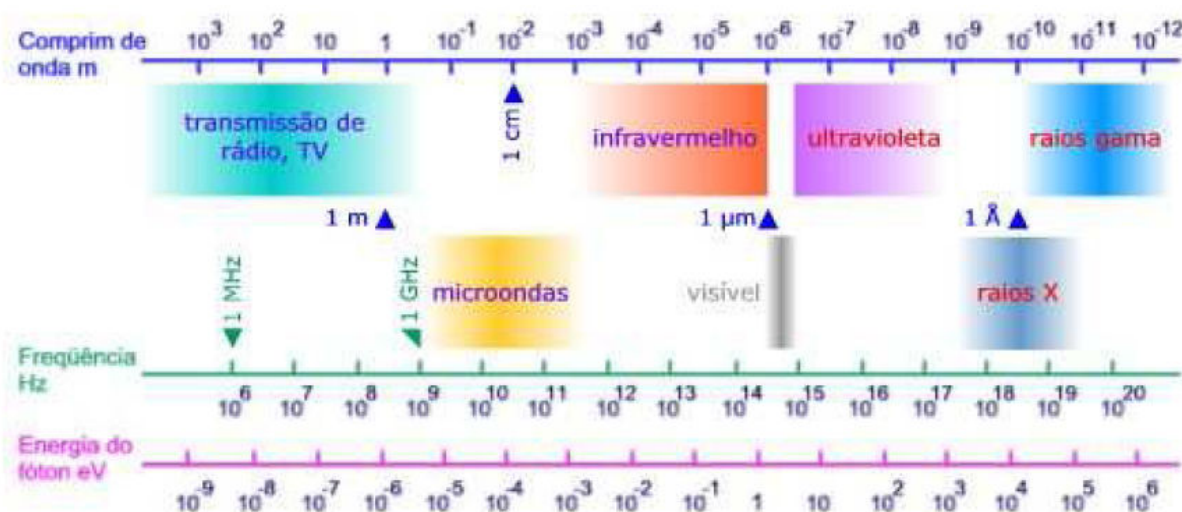


Figura 11: Espectro eletromagnético.
Fonte: Soares, 2007.

3.6.3 Princípio de funcionamento

A transformação de energia eletromagnética em calor, no interior dos materiais dielétricos, ocorre por um conjunto de mecanismos em escala atômica e molecular, entre os quais sobressaem a condução iônica e a rotação dipolar.

Segundo Metaxas e Meredith (1983), em processos de secagem (remoção de um solvente, como por exemplo, a água, o ácido ou as substâncias orgânicas de alta pressão de vapor, fisicamente adsorvido de materiais em fornos de microondas, o principal fenômeno responsável pelo aquecimento e conseqüente extração da água é a rotação dipolar. As microondas na frequência de 2,45 GHz carregam energia que pode ser fracamente absorvida por moléculas polares como da água, gorduras e açúcares, utilizando o fenômeno da ressonância.

Pode-se descrever sucintamente esse fenômeno, lembrando que a molécula de água, apesar de ter carga elétrica total nula, apresenta-se como um dipolo elétrico, pois o centro de gravidade das cargas positivas não coincide com o das cargas negativas (Figura 12). Sob a ação de um campo elétrico externo, esse mesmo dipolo tende a girar, orientando-se na direção do campo.

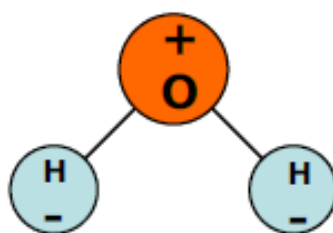


Figura 12: Molécula polar da água

Essa rotação do dipolo encontra resistência, o que resulta em dissipação de energia eletromagnética do campo, sob a forma de calor, com o conseqüente aumento de temperatura, conforme mostrado na Figura 13.

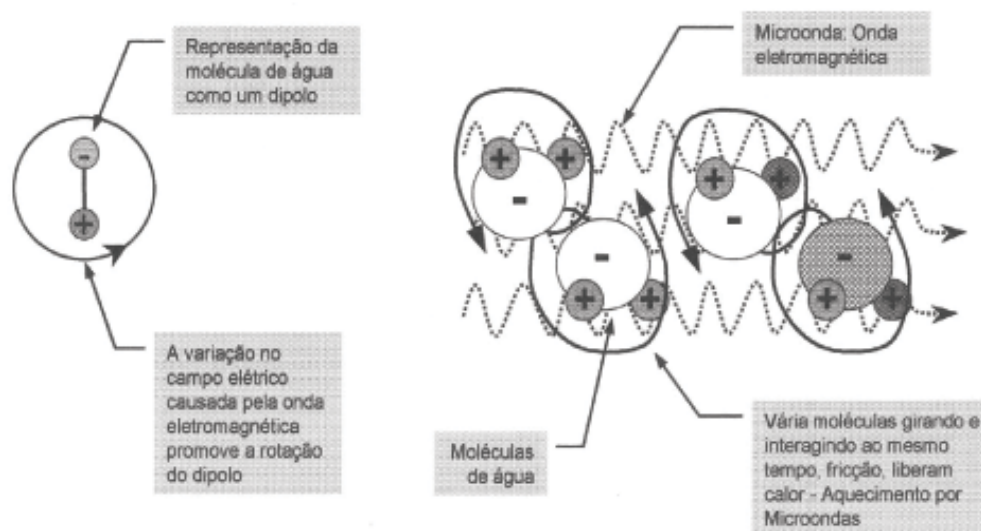


Figura 13: Princípio da ação das microondas
 Fonte: Mataxas e Meredith, 1983

3.6.4 Mecanismos de aquecimento por microondas

No processo de aquecimento convencional, a transferência de calor ocorre por meio da condução de energia da superfície do material para o seu interior. Ao contrário de outros métodos convencionais, o aquecimento por microondas é volumétrico, não havendo necessidade de meios intermediários para transferência de calor. As frequências de microondas normalmente utilizadas no processamento industrial dos alimentos (915 e 2450 MHz) promovem interações entre os constituintes químicos dos alimentos e o campo eletromagnético. As microondas, por meio da fricção intermolecular causada principalmente por rotação dipolar de moléculas polares, geram calor internamente ao material. Dessa forma, proporcionam gradiente de calor menos acentuado (CAMPOS, 1986).

Esse aquecimento deve-se inicialmente à ruptura das pontes de hidrogênio fracas associada com a rotação dos dipolos de moléculas de água livre e com a migração eletroforética de sais livres, em um campo elétrico de polaridade rapidamente variável. Assim, os constituintes iônicos aquosos e polares dos alimentos e seus constituintes sólidos associados têm influência direta sobre como o aquecimento será conduzido (MARSAIOLI, 1991).

Os fenômenos básicos envolvidos no aquecimento por microondas são: o acoplamento da energia de um campo eletromagnético pelo produto e a atenuação da absorção da energia dentro do mesmo. As características do aquecimento de material, por sua vez, estão relacionadas não somente com as suas propriedades dielétricas, como também às propriedades de transmissão peculiares aos processos de aquecimento dielétrico e as propriedades térmicas e de transporte que afetam as transferências de calor e massa.

3.6.5 Propriedades Dielétricas dos Materiais

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

O uso dessa energia caracteriza-se logo pelo aquecimento interno gerado pela interação da matéria sólida e o campo eletromagnético imposto. Tal campo de propagação é baseado nas Equações de Maxwell, associadas a fluxos de força, ou vetores de campos harmônicos (Cheng, 1992). As equações de Maxwell e as leis de Lambert são aplicações importantes e fundamentais para prescrever como ocorre o aquecimento no alimento e a forma de interação das ondas eletromagnéticas para transferência de calor.

As propriedades dielétricas afetam diretamente o mecanismo de interação entre o material e campo elétrico aplicado e é caracterizada pela permissividade complexa relativa (ϵ), que determina o armazenamento e a dissipação da energia elétrica. A parte real (ϵ'), constante dielétrica relativa, determina a capacidade de um material armazenar energia elétrica, por unidade de volume, e a parte imaginária (ϵ''), fator de perdas dielétricas relativo, indica a capacidade do material de dissipar energia elétrica na forma de calor, sendo definidas da seguinte maneira:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

$$\epsilon^* = |\epsilon^*| \cdot e^{-j\delta}$$

A tangente de perdas ou fator de dissipação, $\tan \delta$, que indica a capacidade do material para ser penetrado por um campo elétrico e para dissipar essa energia na forma de calor, é expressa pela equação:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Desde que a energia eletromagnética penetre no material dielétrico, ocorre a transformação em calor por um conjunto de mecanismos em escala molecular e atômica, entre os quais se sobressaem a condução iônica e a rotação dipolar.

Um material dielétrico pode ser definido como aquele que interage com um campo elétrico, porque contém portadores de cargas que podem ser deslocados. Como todos os materiais, um material dielétrico compõe-se de um núcleo atômico positivo envolto por uma nuvem eletrônica negativa. Assim, quando um campo elétrico externo é aplicado, os elétrons são levemente

deslocados com respeito ao núcleo e então momentos dipolos são induzidos, causando o fenômeno conhecido como polarização eletrônica dos materiais.

Em materiais dielétricos, as cargas locais se movem em resposta a um campo elétrico aplicado. Os materiais apresentam carga livre e carga ligada e o movimento das cargas ligadas resulta em polarização das mesmas. A polarização de cargas elétricas, na qual o movimento translacional é restrito, ou a rotação molecular, resultam em um retardo entre o campo elétrico e a polarização. O vetor polarização retarda-se em relação ao campo elétrico aplicado, fazendo com que a corrente resultante tenha um componente em fase com o campo elétrico aplicado, resultando na dissipação de potência dentro do material. Esse tempo de retardo é conhecido como tempo de relaxação e ocorre por causa da dissipação de energia na forma de energia térmica no material (JONES, 1986; THOSTENSON & CHOU, 1999; MARSAIOLI, 2001).

As propriedades dielétricas são dependentes da frequência do campo aplicado, da temperatura, da composição e da estrutura do material. Portanto, no caso de alimentos, essa propriedade é fortemente afetada pelo teor de água e pela estrutura do material, como porosidade e volume dos poros. A absorção preferencial das microondas, pelas moléculas de água, promove um aquecimento focalizado, o que torna a aplicação dessa fonte de energia interessante em processo de secagem de alimentos, por exemplo.

Segundo MUDGETT (1986), materiais biológicos agem como maus isoladores, isto é, como capacitores não ideais, em termos de sua habilidade para armazenar e dissipar energia elétrica de uma aplicação de campo eletromagnético para transferência por irradiação.

SENISE (1985) relata que as radiofrequências e as microondas são empregadas para o aquecimento de materiais dielétricos (maus condutores elétricos), como os alimentos, que, geralmente, também são maus condutores térmicos.

Em sua grande maioria, as aplicações de radiofrequência e microondas na indústria relacionam-se com a água. A água, no estado líquido, está incluída entre os dielétricos com valores mais elevados de ϵ' e $\tan \delta$, o que permite dizer que materiais com água são “fáceis de aquecer” por microondas.

Quando as propriedades dielétricas de um produto alimentício são consideradas como um todo, três mecanismos estruturais que ocorrem em diferentes níveis contribuem para o comportamento dielétrico. O primeiro mecanismo ocorre pela interação com a matriz aquosa, que contém colóides ou sais dissolvidos, metabólitos, enzimas, açúcares, ácidos nucleicos, e organelas incluindo materiais de reserva, como amido ou glicogênio. Um segundo mecanismo ocorre na região próxima de paredes e membranas celulares. Essas são carregadas por ionização da superfície e arredores por uma camada de íons de carga oposta. As membranas contêm

lipídios e proteínas e a permeabilidade dos mesmos está sujeita ao controle bioquímico. O terceiro ocorre na região extracelular na qual a água extracelular contém sal, nutrientes e outros produtos. (PONNE & BARTELS, 1995).

3.6.6 Vantagens no aquecimento por microondas

As vantagens do processo de aquecimento pelo emprego de microondas em relação ao aquecimento convencional estão relacionadas ao fato de que as microondas proporcionam o aquecimento do material na ausência de contato, havendo transferência de energia com rapidez e uniformidade, aquecimento volumétrico, iniciando-se no interior do material, além do alto nível de segurança e potencial de automação. Adicionalmente tal sistema oferece uma série de vantagens como agilidade de início e execução de processamento, elevada eficiência energética (quanto à quantidade de energia implicada pela quantidade efetivamente absorvida), precisão no controle dos parâmetros de processo e disponibilidade de alimentos com melhores características nutricionais (Prosetya, 1991).

Atualmente, pesquisas sobre as propriedades dielétricas dos alimentos vem tentando determinar os mecanismos de interação entre os alimentos e a energia eletromagnética nas frequências de microondas, para facilitar o desenvolvimento de processos e produtos alimentícios. Essas propriedades determinam a quantidade de energia acoplada por um produto alimentício, sua distribuição dentro do produto e, conseqüentemente, o tempo e a frequência das microondas necessárias para o aquecimento dos alimentos em processos de transferência de energia por condução e radiação (MUDGETT, 1986). SACHAROW e SCHIFFMANN (1992) destacam que as microondas podem produzir alimentos com melhor sabor, assim como manter os componentes nutricionais em níveis maiores do que outros tipos de tratamento térmico, especialmente por prevenir lixiviação de nutrientes.

Apesar da aplicação de microondas apresentarem, principalmente as vantagens de: penetração instantânea no material e a absorção preferencial pelas moléculas de água, elas apresentam a desvantagem de uma distribuição não homogênea em uma cavidade, que pode gerar problemas de aquecimento não uniforme.

3.6.7 Principais aplicações do processamento por microondas

O uso e aplicação da energia de microondas tem se desenvolvido diversificado nos últimos anos. Vários estudos têm tentado descrever como o princípio da oscilação do campo de força interfere nas propriedades dielétricas de alimentos, destacando como as alterações na espessura e massa térmica (produto da massa da amostra e sua capacidade calorífica) da amostra interferem no seu aquecimento (Pesheck et al, 1991a, 1991b, 1992).

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

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

SILVA e MARSAIOLI (2003) testaram o uso da energia de microondas combinada com ar quente na secagem de amêndoas de castanha do Brasil, onde os tempos de secagens obtidos foram bem menores, em relação ao tempo gasto na secagem convencional, tendo-se conseguido manter a preservação do produto final por até seis meses. CHEVANCE e ADRIAN (1992) estudaram os efeitos do tratamento de microondas sobre as características nutricionais dos alimentos. Eles mostraram que a energia de microondas rompe as ligações físicas de baixa energia, mas que ela é insuficiente para destruir ligações de natureza química; a energia de microondas não provoca isomerização de moléculas e não provoca perdas nutricionais.

Franca & Oliveira, (2008) mostraram que a energia de microondas pode ser utilizada também como fonte alternativa de aquecimento para elaboração de carvão ativado. Outros estudos também comprovaram que essa técnica pode ser empregada com sucesso na elaboração de adsorventes alternativos (Hirata et al., 2002; Wang et al., 2005; Li et al., 2008), provando uma considerável diminuição no tempo de preparo (pirólise) e aumento na capacidade de adsorção.

É necessário o conhecimento e controle de vários parâmetros para fundamentar o uso e obter respostas satisfatórias quanto ao objetivo na utilização da energia de microondas, procurando entender e acompanhar os diversos fenômenos que acontecem durante o aquecimento. Isso inclui a descrição dos campos eletromagnéticos e de distribuição de força, aliados à predição das temperaturas e de fluxo de massa geradas no processo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA E REAGENTES

Para a produção de adsorventes foi utilizado como matéria-prima um resíduo da produção de biodiesel, a torta da prensagem de sementes de nabo-forrageiro (*Raphanuns sativus*). O material foi cedido pela Biominas Engenharia, com sede em Itaúna/MG, onde os grãos foram esmagados em prensa mecânica marca ScotTech.

Todos os reagentes de laboratório utilizados foram em grau PA, do fornecedor Synth, tendo sido: Azul de Metileno, Bicarbonato de Sódio, Ácido Fosfórico 85% e Brometo de Potássio.

4.2 PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE

Os testes preliminares de carbonização da torta de nabo forrageiro prensado em forno de micro-ondas foram realizados conforme parâmetros apresentados em trabalhos realizados por DOMÍNGUEZ *et al.* (2006), HIRATA *et al.* (2002) e NUNES *et al.* (2008). As observações foram realizadas em duplicata utilizando 1 g de material adsorvente em granulometria menor que 0,425 mm, em erlenmeyer de 250 mL coberto com folha de papel alumínio contendo 100 mL de solução de azul de metileno em concentração de 100 ppm, com agitação constante de 100 rpm por 24 horas em mesa agitadora (Nova Ética, modelo 109, São Paulo).

Os resíduos agrícolas foram submetidos a procedimentos de carbonização por energia de micro-ondas em forno de 900 W de potência a uma frequência de operação em 2450 MHz. Foram avaliados diferentes tempos de queima para carbonização do resíduo.

Foram pesadas aproximadamente 30 gramas de farelo de nabo forrageiro em um béquer de pirex de 100 mL, sendo este necessário devido a sua maior resistência térmica e proporção de maior área de contato da massa de farelo com a radiação incidente gerada pelo equipamento de micro-ondas. O béquer foi posicionado o mais próximo do eixo de rotação do prato giratório do forno para possibilitar a queima mais uniforme possível.

4.2.1 Determinação do tempo de carbonização

Foram comparados o carvão deste material processado em forno mufla (LÁZARO, 2008) e em micro-ondas em potência máxima por 03, 04 e 05 minutos, tendo como siglas: MF, MW03, MW04 e MW05 respectivamente, nas condições experimentais descritas anteriormente.

A partir do teste preliminar, o material adsorvente que apresentou melhor resultado em termos de capacidade de adsorção foi o material que se caracterizou e aplicou no estudo de adsorção de corantes e na clarificação de açúcar. O carvão ativado de mufla utilizado foi o mesmo material aplicado por Lázaro (2008) na realização de seus estudos da remoção de azul de metileno.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ADSORVENTE

4.3.1 Determinação da superfície específica

A determinação da área superficial específica foi feita pelo através do método de Brunauer–Emmett–Teller, BET. Esta técnica se baseia na adsorção gasosa, sendo o gás nitrogênio adsorvido por uma amostra sólida sob temperatura controlada de 77 K no equipamento Autosorb-1 MP (Quantachrome, USA).

A amostra é previamente seca de colocada em câmara de vácuo por 3 horas, para liberação de toda sua superfície disponível. A área superficial total é calculada utilizando-se os dados da isoterma tipo BET, por meio da equação (9) descrita na revisão de literatura. Essa análise foi realizada no Laboratório de Processos Aquosos e Caracterização de Partículas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

4.3.2 Determinação do Potencial de Carga Zero (PZC)

O pH_{PCZ} foi estimado por titulação potenciométrica, de acordo com o procedimento descrito por VALDÉS (2002). Foram preparadas três soluções com diferentes valores de pH (pH = 3, 7 e 10) pela adição cuidadosa de HNO_3 0,1 M e NaOH 0,1 M. Para cada pH inicial, foram analisadas diferentes quantidades de material adsorvente (0,05%, 0,1%, 0,5%, 1%, 3%, 7% e 10% em massa) em erlenmeyers de 250 mL contendo 20 mL de solução. Os erlenmeyers foram constantemente agitados em uma mesa agitadora a 100 rpm, a 25°C, e durante 24 h, para alcançar um valor de pH de equilíbrio. O pH final de cada solução foi então medido usando um pHmetro digital (Micronal, São Paulo, Brasil). O gráfico do pH versus fração em massa mostra um patamar e o PCZ foi identificado como o ponto no qual a variação do pH é zero.

Através desse método, o pH_{PCZ} é identificado como o ponto de convergência do pH de equilíbrio em que uma quantidade fixa de material adsorvente é submersa em soluções de diferente acidez, pH's 3, 7 e 10, sob constante agitação por 24 horas.

4.3.3 Determinação dos grupos funcionais

A caracterização química da superfície dos adsorventes, antes e depois da adsorção, foi realizada por FTIR. Existem diferentes metodologias de estudo dos grupos funcionais disponíveis em materiais porosos, entretanto a espectroscopia no infravermelho tem se mostrado eficiente nessa avaliação (SEREDYCH, 2008).

Uma pequena quantidade do material sólido pulverizado é misturado a KBr e novamente macerado em gral com pistilo de ágata. A mistura, uma vez homogeneizada, é adicionada em um conjunto em aço inox e prensado por 15 segundos com força de 500 kg/cm². É obtida uma pastilha fina e homogênea, esta é utilizada no equipamento para leitura da absorção da energia luminosa na região do infra-vermelho (ABB-Bomem Serie 102, Canadá). Estas análises foram realizadas no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Química da UFMG.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (JSM-6360LV Scanning Electron Microscope) nas amostras antes e após a obtenção do adsorvente, com o intuito de visualizar os poros do material e comparar as diferenças morfológicas decorridas do processo de carbonização. Igualmente, esta análise foi realizada após a adsorção, para avaliação qualitativa da presença do adsorvato nos sítios de adsorção e na superfície.

As amostras pulverizadas foram imobilizadas em resina acrílica, finamente polida e recobertas com camada de ouro para a realização da análise no Laboratório de Microscopia do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Foram preparadas soluções estoque com água destilada a concentração de azul de metileno a 1000 mg.L⁻¹. As soluções utilizadas nos ensaios, com concentrações entre 50 a 500 mg.L⁻¹, foram preparadas a partir da diluição da solução estoque em água destilada antes de cada teste de adsorção. Os ajustes do pH das soluções foram obtidos pela adição de solução de HCl e NaOH a 0,1 M.

Os ensaios de adsorção foram efetuados em bateladas (LÁZARO, 2008), realizados em erlenmeyer de 250 mL, cobertos por folha de papel alumínio, para evitar a fotodegradação do azul de metileno, em mesa agitadora a 100 rpm a temperatura ambiente, para avaliar a melhor combinação entre os seguintes parâmetros: granulometria do adsorvente, proporção adsorvente/solução, concentração inicial de adsorvato e pH inicial da solução. Foi realizado um estudo para avaliar o efeito da variação desses parâmetros no processo adsortivo.

Os testes iniciais foram organizados por planejamento fatorial de experimentos, divididos em 04 blocos completamente aleatorizados, com ponto central e uma réplica. Os parâmetros resposta de interesse foram a eficiência de adsorção (% adsorvida) e o potencial adsorvivo do material, além do pH final da solução conforme as equações (7) e (8). O tempo de experimento foi avaliado concomitantemente, uma vez que foram retiradas alíquotas em períodos pré-definidos dentre as primeiras 24 horas de observação e em períodos mais espaçados passado este tempo.

4.4.1 Análises do azul de metileno

O comportamento de cada adsorvente foi avaliado pela remoção de azul de metileno (AM) da solução de estudo. Amostras foram retiradas em tempos definidos e efetuada a devida diluição para padrões de concentração dentro da faixa de leitura do equipamento. As concentrações de AM foram obtidas pelas leituras em espectrofotômetro (US Bio, UV-Vis 1000), em comprimento de onda característico de 665 nm. As leituras foram tomadas em duplicata para cada amostra obtida, sendo utilizado o valor médio final com seu respectivo desvio padrão.

4.4.2 Efeito do tempo de contato

Os materiais adsorventes foram avaliados conforme a relação tempo de contato versus porcentagem adsorvida, enunciado pela equação 11. Outro parâmetro de interesse diz respeito à quantidade de adsorvente retida pelo adsorvente, em mg/g, definido pela equação 12.

$$\% \text{ adsorvida} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (11)$$

$$q_t = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad (12)$$

Em que C_i e C_e são as concentrações iniciais e da leitura do azul de metileno na solução (mg.L^{-1}) no tempo avaliado, respectivamente; q é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente; V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente utilizada (g).

Os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata.

4.4.3 Determinação dos parâmetros experimentais de estudo

Os testes foram organizados de acordo com Planejamento Estatístico de Experimentos, na configuração fatorial $2^{(4-1)}$ em duplicata e com ponto central. Foram planejados e os resultados analisados por software estatístico Minitab[®] versão 14.1, com a intenção de avaliar o efeito de

campo da influência e variação dos fatores de interesse conforme os limites extremos comumente estudados e definidos na Tabela 3 à temperatura ambiente.

Tabela 3: Fatores e níveis avaliados para determinação das condições experimentais

Parâmetro	Inferior	Superior	PC
Granulometria (μm)	< 0,425	> 0,850	0,850-0,425
pH inicial da solução	3,0	9,0	6,0
Concentração do adsorvato (ppm)	50	200	125
Concentração do adsorvente (g)	0,5	2,00	125

Os experimentos foram realizados em erlenmeyer coberto por folha de papel alumínio, para evitar possível fotodegradação do AM, em mesa agitadora a 25°C, por 24 horas. Foram retiradas alíquotas com 02, 04, 08 e 24 horas, para análise da concentração de azul de metileno em solução, aferição realizada por espectrofotometria. De acordo com o planejamento, foram realizados 20 experimentos separados em 04 blocos, totalmente aleatorizados.

4.4.4 Avaliação do efeito independente de cada parâmetro estudado

O principal objetivo desta etapa é determinar a condição experimental que maximize a porcentagem adsorvida e a capacidade adsortiva, variando e controlando os parâmetros de interesse, já definidos e caracterizados neste estudo.

Tradicionalmente, a literatura científica usa compostos orgânicos de referência para quantificar o poder adsortivo de materiais distintos. No presente trabalho, foi avaliado como adsorvato, o azul de metileno (AM), por ser um destes compostos de referência já amplamente estudados.

Conforme teste preliminar para definição do processo de produção do carvão, os ensaios foram executados por período de aproximadamente 24 horas para cada teste, com leituras intermediárias do comportamento do experimento.

4.4.4.1 Efeito do pH inicial

Foram avaliadas soluções com pH iniciais em 3,00, 7,00 e 10,00, além do pH inicial natural da solução de AM, próximo a 5,00.

As demais condições experimentais foram mantidas constantes e definidas como: granulometria intermediária ($0,425 \text{ mm} < x < 0,850 \text{ mm}$), 1 g de massa de adsorvente e concentração inicial de AM a aproximadamente 200 ppm.

4.4.4.2 Efeito da granulometria do material

As três granulometrias de estudo foram avaliadas, menor que 0,425 mm, maior que 0,425 mm e maior que 0,850 mm e o maior que 0,850 mm.

As condições experimentais constantes foram definidas como: 1 g de massa de adsorvente e concentração inicial em aproximadamente 200 ppm. O pH foi definido como melhor condição encontrada na etapa anterior.

4.4.4.3 Efeito da variação da massa de adsorvente

Foram avaliadas diferentes proporções de material adsorvente pela massa da solução, nas razões de 5, 10, 20 e 40 gramas de adsorvente por litro de solução.

Os demais parâmetros foram fixados conforme definido como melhor condição encontrada na etapa anterior.

4.4.4.4 Efeito da variação da concentração inicial de adsorvato

Várias concentrações foram avaliadas, a saber: 50, 100, 200, 300, 400 e 500 ppm de azul de metileno (AM) em solução aquosa. Todos os experimentos foram preparados pela diluição de uma solução padrão, em 1000 ppm de AM, para atingir as concentrações de interesse.

Os outros parâmetros operacionais foram estabelecidos pelas condições obtidas dos resultados do planejamento de experimentos executado previamente neste estudo.

4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Com o intuito de avaliar os mecanismos de adsorção envolvidos e as taxas de adsorção, foram testados variados modelos matemáticos como o de Lagergren, de adsorção irreversível de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898; Aksu and Donmez, 2003), um modelo de adsorção reversível de primeira ordem (Ncibi, 2008), 5 arranjos linearizados de um modelo de pseudo-segunda ordem (Ritchie, 1997; Ho and McKay, 1999; Ho, 2006, Dizge, 2009) e o modelo de Elovich (Chien and Clayton, 1980; Ncibi, 2008). As equações dos modelos, suas formas linearizadas e a forma de construção do gráfico de análise estão organizados na Tabela 4.

Tendo que há difusão do adsorvato pelo meio líquido, na interface com o adsorvente e em seu interior, são também discutidos algumas características do processo de difusão, fórmulas de modelos de difusão estão dispostas na Tabela 4. A adequação dos modelos é discutida em termos do ajuste estatístico r^2 e do valor de RMS, conforme equação 13, do inglês *root mean square*, que mensura a diferença entre os valores experimentais e o calculado pela equação 10 (ARSLANOGLU, 2005).

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{q_{e_{exp}} - q_{e_{calc}}}{q_{e_{exp}}} \right)^2}{N}} \quad (13)$$

Em que os subscritos *exp* e *calç* representam experimental e calculado, respectivamente e *N* é o número de observações.

O estudo da cinética de adsorção está envolvido na descrição do sistema de difusão do corante pelo meio no qual o mesmo deve percorrer, desde o seio da solução até a interface do material adsorvente para sua imobilização (CRINI, 2008). Equações de modelagem da difusão em processos adsortivos (WU, 2005; DIZGE, 2009) foram também avaliadas para elucidar quanto a potencial etapa controladora do processo em estudo.

4.6 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O estudo das isotermas de adsorção é importante na caracterização e parametrização dos sistemas adsortivos. Foram aplicados variados modelos, desde os mais comumente empregados como o de Langmuir e Freundlich, como também modelos mais específicos como de Dubinin-Radushkevich (D-R), Tempkim (GIMBERT, 2008), Frunkim (ARSLANOGHU, 2005), Harkins-Jura, Halsey e Henderson (GÜRSES, 2004). Os últimos são modelos mais complexos e podem, eventualmente, proporcionar um ajuste mais fiel aos dados experimentais.

As equações envolvidas em cada um dos modelos, seus parâmetros e organização do gráfico de análise estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5

4.6.1 Caracterização termodinâmica do processo

A fim de caracterizar físico-quimicamente os processos de remoção de corantes por materiais adsorventes, uma análise dos parâmetros de equilíbrio nas diferentes temperaturas deve ser executado para cálculo das energias envolvidas no processo.

Os parâmetros termodinâmicos determinados são a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), a entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) do sistema de adsorção caracterizado. As equações para determinar tais parâmetros estão dispostas na Tabela 5. É discutida também a energia de ativação envolvida no processo, que auxilia na definição de conclusões importantes acerca do sistema estudado.

Tabela 4: Fórmulas dos modelos cinéticos avaliados na modelagem dos dados experimentais de adsorção

Modelos cinéticos	Equação	Equação linearizada	Referência
Pseudo-primeira Ordem Irreversível Lagergren	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303}t$	Kumar, 2005; Dizge, 2009
Reversível de primeira Ordem	$-\frac{dC}{dt} = K_1C - K_2X$	$-\ln\left(\frac{C_t - C_e}{C_0 - C_e}\right) = Kt$	Kumar, 2005
Pseudo 2ª ordem			
Tipo I	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$; em que $h = k_2q_e^2$	Ho & McKay, 1998
Tipo II	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \left(\frac{1}{k_2q_e^2}\right)\left(\frac{1}{t}\right)$	Ho & McKay, 2000 Kumar, 2006a
Tipo III	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{1}{t} = \frac{k_2q_e^2}{q_t} - \frac{k_2q_e^2}{q_e}$	Kumar, 2006a Dizge, 2009
Tipo IV	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{q_t}{t} = k_2q_e^2 - \frac{k_2q_e^2}{q_e}(q_t)$	Kumar, 2006a Dizge, 2009
Tipo V	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2(t)$	Kumar, 2006a Dizge, 2009
Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha.e^{(-\beta q_t)}$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	Arslanoglu, 2005
Difusão			
Externa		$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_F \frac{A}{V}(t)$; em que $\frac{A}{V} = 3 \frac{m}{\rho d}$	Rengaraj, 2002
Intrapartícula		$q_t = k_{prt} \sqrt{t}$	Arslanoglu, 2005
Poros e superfície		$-\log\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) = \frac{4\Pi^2 D}{2,3d^2}(t)$	Dizge, 2009

Tabela 5: Equações dos modelos de equilíbrio aplicados e de determinação dos parâmetros termodinâmicos do processo

Modelos de equilíbrio	Equação de isotermia	Cálculo de Q_e	Referência
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(q_0 b)} + \frac{C_e}{Q_0}$	$q_e = \frac{q_0 b C_e}{(1 + b C_e)}$	Ho & McKay, 1998 Nunes, 2009
Freundlich	$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}}$	Ho & McKay, 1998 Nunes, 2009
D - R	$\varepsilon^2 = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$	$q_e = q_m e^{(-k' \varepsilon^2)}$	Do, 1998 Dizge, 2009
Frumkin	$q_e = b \ln(k_T) + b \ln(C_e)$	$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(k_T C_e)$	Arslanoglu, 2005 Dizge, 2009
Tempkin	$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(A) + \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(C_e)$	$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(A C_e)$	Arslanoglu, 2005 Dizge, 2009
Harkins-Jura	$\frac{1}{q_e^2} = \frac{A}{b} - \frac{1}{A} \log(C_e)$	$q_e = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{b}{A} \right) - \left(\frac{1}{A} \right) \log(C_e)}}$	Gürses, 2004 Dizge, 2009
Halsey	$\ln(q_e) = \frac{1}{n} \ln(k) - \frac{1}{n} \ln \left(\ln \left(\frac{1}{C_e} \right) \right)$	$q_e = \frac{k^{\frac{1}{n}}}{C_e^{\frac{1}{n}}}$	Gürses, 2004 Dizge, 2009
Henderson	$\ln(-\ln 1 - C_e) = \ln(k) + n \ln(q_e)$	$q_e = \left[\frac{-\ln(1 - C_e)}{k} \right]^{\frac{1}{n}}$	Gürses, 2004 Dizge, 2009
Termodinâmica			
Variação de entalpia e entropia	$\Delta H^0 = \frac{R \cdot d \ln(K)}{d \left(\frac{1}{T} \right)}$	$\log(K) = \frac{\Delta S^0}{2,303R} - \frac{\Delta H^0}{2,303R} \left(\frac{1}{T} \right)$	Aksu, 2008
Variação da energia de Gibbs		$\Delta G^0 = -2,303RT \cdot \log(K)$	Aksu, 2008
Energia de ativação		$\ln(k_f) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$	Arslanoglu, 2005

4.7 AVALIAÇÃO DO CARVÃO PRODUZIDO VISANDO A CLARIFICAÇÃO DE AÇÚCAR

Uma vez determinado qual o melhor processamento para obtenção do carvão a partir da torta de prensagem de sementes de nabo forrageiro (*Raphanus sativus*) e, após caracterizado e conhecido seu potencial e capacidade como material adsorvente, o mesmo foi aplicado para clarificação de açúcar mascavo. Adicionalmente, foram produzidos novos materiais adsorventes utilizando a técnica de ativação química, para explorar o potencial dessa técnica para produzir materiais adsorventes com melhores desempenhos para a clarificação de açúcar.

Foi utilizado um único lote de açúcar mascavo já cristalizado, sendo este solubilizado em solução aquosa na concentração de interesse. Para determinação da concentração experimental, foi realizado um teste preliminar para obter a concentração de saturação do açúcar em solução. Tal estudo se deveu frente a intenção de evitar a região em que alguma quantidade de açúcar não estivesse solubilizada e, quando do processo de adsorção, essa quantidade viesse a se solubilizar, proporcionando um resultado incorreto.

4.7.1 Ativação química da torta de nabo forrageiro

Carvões ativados podem ser produzidos a partir de praticamente qualquer fonte de material carbonáceo, sejam naturais, como neste estudo, ou mesmo sintéticas (GIRGIS, 2002). Eventualmente, pode ser interessante ativar quimicamente a superfície do material carbonáceo, com objetivo de aprimorar suas capacidades ou especificidades adsorptivas.

Foram realizados testes de ativação química da torta de nabo forrageiro utilizando ácido fosfórico. O principal objetivo foi aumentar sua característica microporosa e adicionar grupos fosfato ativos em sua superfície, condições essas que venham a aprimorar suas características como material adsorvente.

Para obter o carvão de nabo forrageiro ativado quimicamente, o contato com o ácido foi realizado na torta *in natura*, ou seja, antes da carbonização. Foram testadas três metodologias de ativação conforme mostrado na Tabela 6, em que o farelo foi contatado rapidamente com o ácido e subsequentemente lavado com água destilada para remoção do excesso de ácido. Nesta etapa do estudo, a metodologia de produção do carvão por irradiação de micro-ondas teve que ser alterada. Quando anteriormente eram carbonizadas aproximadamente 30 gramas de torta de nabo forrageiro em béquer de pirex de 100 mL por 3 minutos, a queima da torta passou a ser executada em cadinho de porcelana pequeno, contendo aproximadamente 10 gramas da torta de nabo forrageiro, suficiente para encher 2/3 do volume do cadinho, em potência máxima por 2 minutos.

Tabela 6: Metodologias preliminares aplicadas para ativação química do carvão

Método	Descrição
NF MW T1	Contato do ácido na proporção em massa de 1:1 de torta e ácido, sob agitação manual, por 30 segundos, seguido de duas lavagens. Queima em potência máxima em forno micro-ondas por 2 minutos e 30 segundos.
NFMW T2	Contato do ácido na proporção em massa de 1:1 de torta e ácido, sob agitação manual, por 1 minuto, seguido de duas lavagens e posterior secagem em estufa por 2 horas a 110°C. Queima em potência máxima em forno micro-ondas por 1 minuto e 40 segundos, momento em que o carvão entra em combustão.
NF MW T3	Contato do ácido na proporção em massa de 1:1 de torta e ácido, sob agitação manual, por 30 segundos, seguido de uma lavagem e posterior secagem em estufa por 1,5 hora a 110°C. Queima em potência máxima em forno micro-ondas por 1 minuto e 25 segundos, momento em que o carvão entra em combustão.

Após a queima, os materiais carbonizados foram resfriados e pulverizados em gral de porcelana e peneirados como no sistema já descrito para a produção do carvão por energia de micro-ondas sem a ativação química.

4.7.2 Clarificação da solução de açúcar mascavo

As soluções de açúcar mascavo dissolvido foram preparadas no momento de sua utilização, diretamente na concentração de interesse do experimento em 60 g/L. Os experimentos de adsorção foram realizados de forma análoga aos executados na parte de desenvolvimento do material adsorvente, a saber: erlenmeyers de 250 mL (não cobertos com papel alumínio), agitação constante a 100 rpm, proporção de carvão por solução, 10 g/L na granulometria maior que 0,425 mm e menor que 0,850 mm, pH inicial da solução sendo o natural da mesma, quando solubilizado o açúcar a temperatura de 25°C.

Foram utilizados como comparativo o carvão produzido pela queima direta da torta *in natura* de nabo forrageiro por energia de micro-ondas, os materiais ativados quimicamente com ácido fosfórico e um carvão comercial na mesma granulometria do aplicado no teste. A torta *in natura* não foi aplicado ao teste, pois, em se tratando de um processamento de alimentos, é necessário que o material tenha elevado controle físico, químico e biológico, não sendo possível executar tal controle, comercialmente, para resíduos agrícolas.

A monitorização e controle da clarificação da solução de açúcar mascavo foram realizados por espectrofotometria, com leituras em 420 nm, conforme determinado pela ICUMSA² (2004) e aplicado pelo INMETRO no Brasil.

² ICUMSA: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, em português: Comissão Internacional para Métodos Uniformes de Análise de Açúcar

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE

Com o interesse de reduzir variações nos materiais produzidos, estes foram carbonizados de uma mesma amostra, em um mesmo dia, contudo, entre cada processamento o forno foi mantido aberto para resfriamento do mesmo. Os resultados de eficiência de carbonização são apresentados na Tabela 7.

O material processado não atinge uma queima completa do farelo sob tratamento térmico por energia de micro-ondas, logo, existe uma pequena fração não carbonizada. Obviamente, o processado por menor tempo, 03 minutos, possui maior quantidade de massa em queima incompleta, logo, apresentou menor perda de massa.

Tabela 7: Tempo de queima e eficiência de produção de carvão

Tempo (min)	Massa inicial (g)	Massa final* (g)	Rendimento (%)
03	30,0414	21,4212	71,31
04	30,0475	20,6727	68,80
05	29,9981	18,8792	62,93

* O processamento não resultou em um material completamente carbonizado, tal valor refere-se a toda massa, carbonizada ou não.

5.1.1 Determinação do tempo de carbonização

De maneira geral, o perfil de comportamento foi similar para os diferentes materiais quando variado o tempo de observação. Valer destacar os erros relativos dos dados, havendo uma grande variação principalmente para o carvão de micro-ondas por queima de 03 minutos e de mufla. Na Figura 14 e na Figura 15 que seguem, as barras de erro possuem grandeza definida pela maior variação encontrada nos tempos de análise.

Para os carvões processados em forno de micro-ondas, quanto menor o tempo de queima, melhor foi sua eficiência de adsorção, ou seja, obteve-se uma maior remoção de azul de metileno e, por conseguinte, valores de “Q”, capacidade adsortiva, mais elevados.

Destaca-se que não produzido nenhum material em forno mufla para este trabalho, tendo sido aplicado um carvão disponibilizado por LÁRAZO (2008).

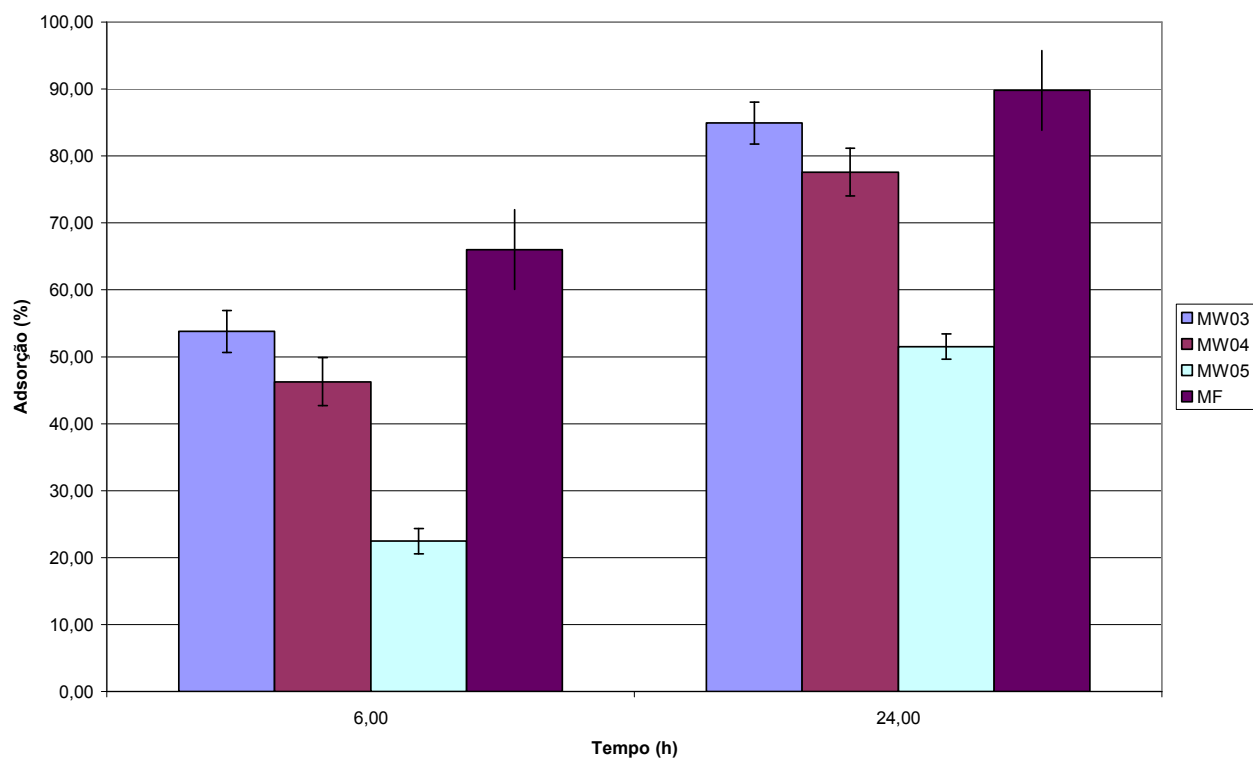


Figura 14: Percentual de adsorção de carvão produzido em diferentes equipamentos e tempos de processamento. MW – micro-ondas, MF – mufla.

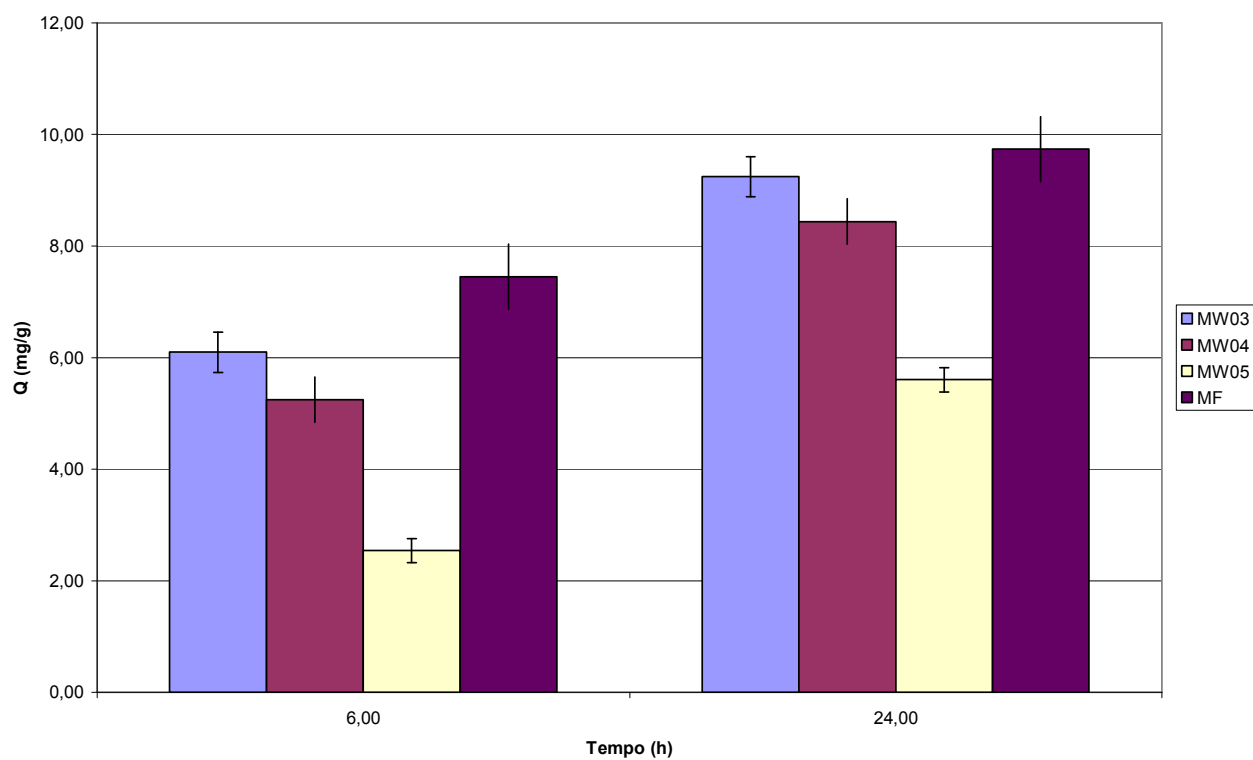


Figura 15: Eficiência de adsorção de carvão produzido em diferentes equipamentos. MW – micro-ondas, MF – mufla.

Para as condições experimentais avaliadas, o carvão de micro-ondas processado por 03 minutos, mesmo resultando num material de queima incompleta, ou seja, não se transforma totalmente em carvão, apresenta melhores resultados operacionais para processos de adsorção. O carvão processado por 03 minutos foi escolhido para a realização deste estudo, por diversos fatores. O processo de queima é favorável para produção de material adsorvivo com 71% de rendimento em massa de carvão produzido. Apresenta elevada remoção de corante azul de metileno, maior que 90%. Conjuntamente possui elevada eficiência adsorviva, adsorvendo mais que 10g de corante por unidade mássica do material adsorvente.

Nas condições experimentais aqui definidas, o carvão obtido por queima em forno de micro-ondas demonstrou ser, pelo menos, equiparável ao material obtido em forno mufla (LÁZARO, 2008), em termos adsorvivos. Tal conclusão pode ser embasada no % absorvido após 24 horas de teste. Entretanto o carvão produzido em forno mufla apresenta uma cinética de adsorção possivelmente mais favorável.

Se comparada à eficiência de queima, o processamento por forno micro-ondas se institui definitivamente mais eficiente. Em porcentagem mássica, o processo de queima em estudo retorna mais de 70% em material adsorvivo por torta processada, quando em forno mufla tal eficiência não atinge 30% (LÁZARO, 2008). Assim sendo, são necessárias grandes quantidades de massa inicial para processamento térmico aliado a um consumo energético mais elevado em forno mufla. Outra vantagem se define quanto ao tempo de processamento, pois quando em forno micro-ondas são necessários apenas 03 minutos de aquecimento, em mufla o processamento supera 03 horas com elevado consumo energético.

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ADSORVENTE

5.2.1 Determinação da superfície específica

O carvão obtido pela queima direta da torta de nabo forrageiro por energia de micro-ondas por 03 minutos resultou num material que carbonização incompleta. Principalmente devido a essa característica, não foi possível realizar as análises de adsorção de gás nitrogênio, princípio de funcionamento da técnica BET. Foi, inclusive, testado o método utilizado por LÁZARO (2008), de análise em arraste contínuo de gás que também não retornou resultado satisfatório.

Várias metodologias de operação no equipamento foram testadas, com vedação a frio, análise em corrente contínua, contudo nenhuma ofereceu um resultado satisfatório. O principal motivo de falha se deve a ocorrência de volatilização de matéria do carvão durante o abaixamento da pressão e sua manutenção em valores baixos.

Foram realizados testes de lavagem e extração de óleo, principalmente, na tentativa de acabar com o problema, mas sem sucesso. Logo, não foi possível a determinação da área

superficial e das características da porosidade do material em estudo pela técnica de BET, adsorção de gás nitrogênio.

5.2.2 Determinação do Potencial de Carga Zero

O ponto de carga zero do material em estudo resultou em um pH de aproximadamente 6,00, como pode ser observado na Figura 16.

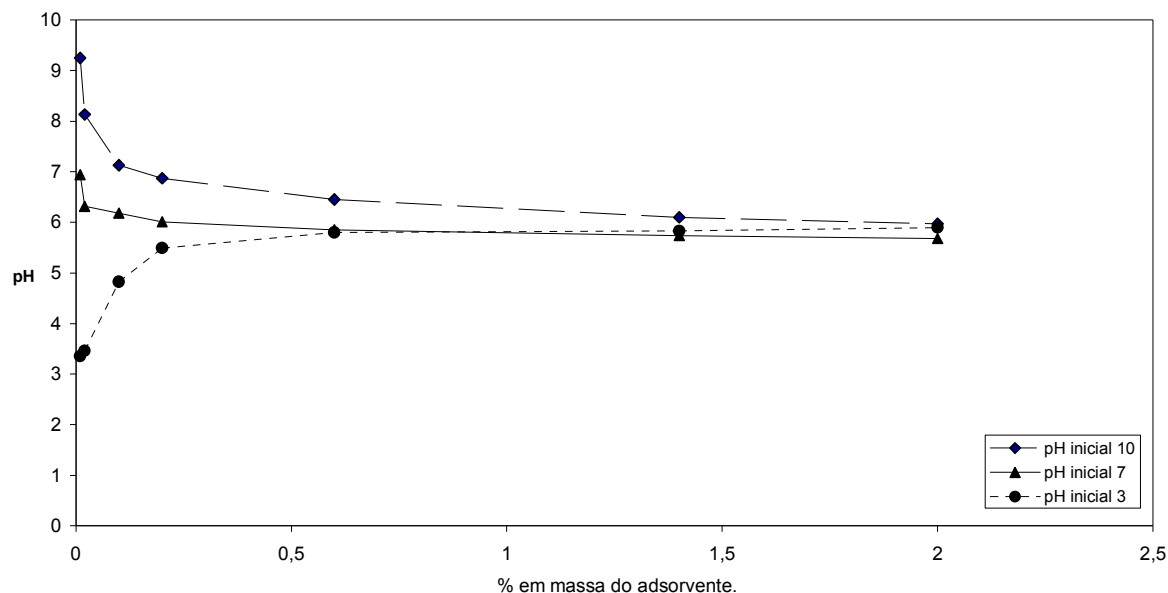


Figura 16: Avaliação do PCZ do carvão de nabo forrageiro carbonizado por 3 minutos em micro-ondas

Em comparação com o processamento por forno mufla, efetuado por Lázaro (2008), houve considerável redução do valor de PZC de aproximadamente 9 para 6, principalmente devido ao fato da queima executada por energia de micro-ondas ser mais branda e mais rápida. No processamento mais rápido, uma quantidade menor de grupos ácidos é retirada durante a queima, refletindo num PZC mais ácido (FRANCA, 2009; NUNES, 2009).

O resultado de diminuição do valor do pH_{PZC} está coerente com a comparação estudada pelo grupo de França (2009) em que a torta de grãos defeituosos de café foi carbonizado em forno mufla e por energia de micro-ondas, reduzindo o pH_{PZC} de aproximadamente 12 para 8.

5.2.3 Determinação dos grupos funcionais

Foram analisados por FTIR o farelo de nabo forrageiro *in natura*, após a carbonização em micro-ondas e após sua aplicação na adsorção de AM. Além disso, foi obtido o espectro de transmissão do AM para comparação dos grupos funcionais que tenham interagido no processo de adsorção. Os espectros de comparação das etapas estão apresentados na Figura 17, para o processo de queima e na Figura 18, para o processo de adsorção.

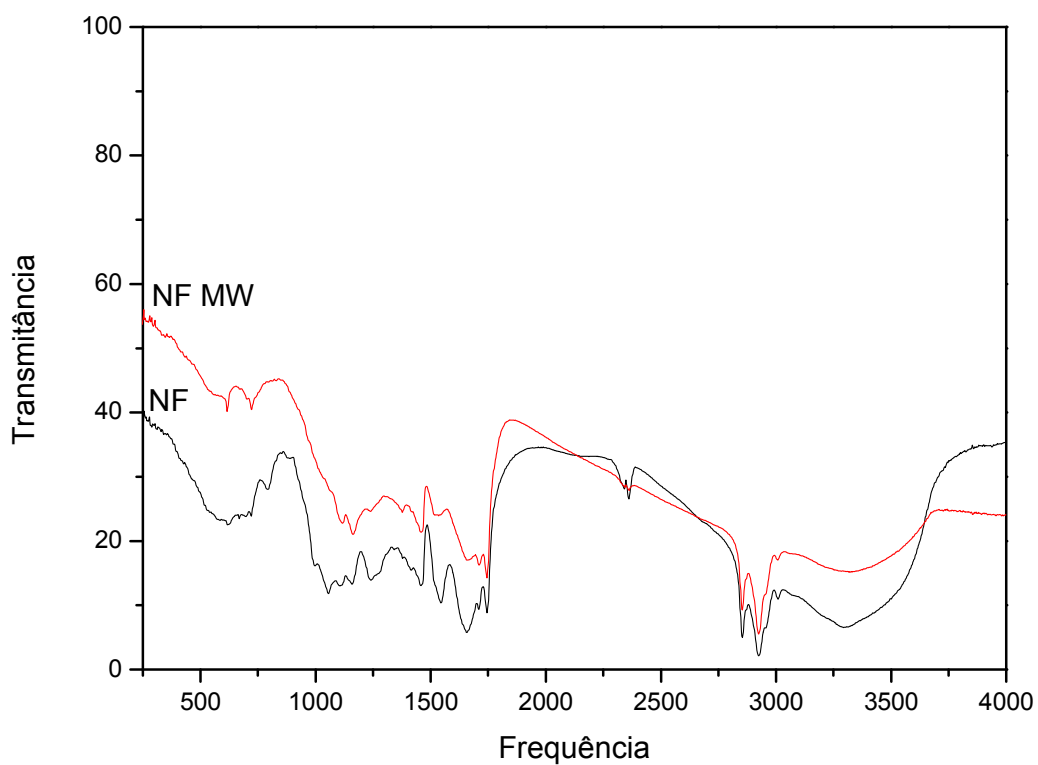


Figura 17: Espectros de FTIR da torta (NF) e do carvão (NF MW) de nabo forrageiro

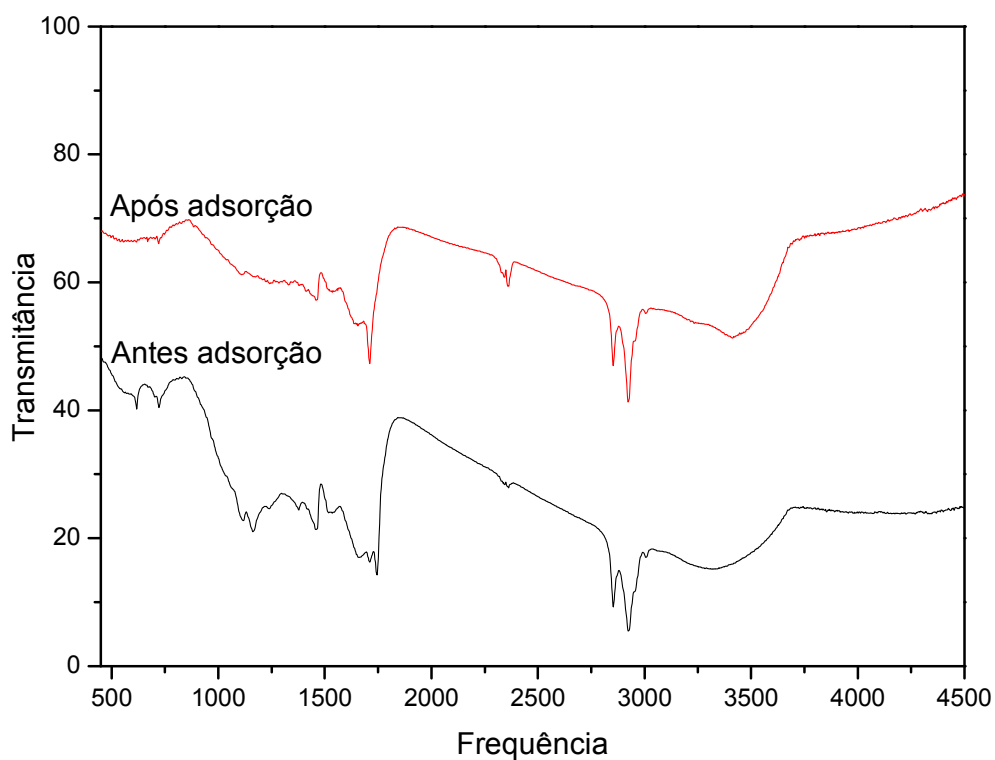


Figura 18: Espectros de FTIR do carvão de nabo forrageiro antes do experimento (NF MW), após a adsorção e do azul de metileno

Pela análise da Figura 17, pode-se perceber que houve pequenas alterações nos grupos funcionais presentes da torta de nabo forrageiro quando esta foi carbonizada por energia de micro-ondas. Houve apenas a alteração na região entre 500 e 1000 cm^{-1} , região que destaca deformações de ligações π , C=C, em 775 cm^{-1} , e =C-H ou =CH₂, ou seja, carbonos insaturados terminais, entre 830 e 930 cm^{-1} , conforme já estudado pelos grupos de Wang (2007) e Uddin (2009). Tais deformações estão presentes no espectro da torta de nabo forrageiro e desaparecem, ou perdem muita intensidade, quando analisado o carvão, proveniente da queima e liberação de gás carbônico e, logo, da perda de parte desses grupos observados.

A análise da Figura 18 demonstra que houve uma considerável alteração na estrutura do carvão de nabo forrageiro após o processo de adsorção de azul de metileno, principalmente nas regiões entre 1000 a 1400 cm^{-1} . Os estiramentos que perdem intensidade são relativos a deformação C-C-C fora do plano, em 1125 cm^{-1} , e da ligação π em P=O em 1205 e 1265 cm^{-1} quando observados no carvão e percebida sua ausência, ou perda significativa de intensidade, no carvão após o processo de adsorção. Existe também a redução de picos observados na região de 1043 a 1058 cm^{-1} , correlacionados a estiramento do grupo -OCH₃ associado à presença de lignina conforme Garg *et al.* (2007). A redução da intensidade de adsorção nessas regiões demonstra que o processo adsorptivo possivelmente ocorre envolvendo estes grupos funcionais ativos no carvão.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Analogamente como ocorrido com a análise BET, não foi possível gerar imagens de boa resolução por MEV devido a volatilidade do material, havendo um espalhamento difuso dos elétrons. Isso ocorre, pois essa técnica também opera em baixos valores de pressão do sistema. Uma possibilidade torna-se a observação em menor aumento, por microscopia ótica, por exemplo.

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.3.1 Determinação dos parâmetros experimentais de estudo

Os experimentos foram planejados e realizados de forma aleatorizada, com análise da interação entre os fatores, conforme Tabela 8 e os resultados dispostos pela Figura 19 e pela Figura 20.

Tabela 8: Planejamento dos experimentos de adsorção de AM por carvão ativado, com sua organização, dados experimentais e resultados finais de interesse.

Granulometria	pH	Conc Adsorvato ppm	Conc Adsorvente g/100g sol			Pesado	pH final	% ads final	Q final		
0,425	9	200	0,5	-	+	+	-	0,5029	5,93	77,34	15,15
0,425	9	50	2	-	+	-	+	2,0018	5,77	87,70	0,55
0,6375	6	125	1,25	0	0	0	0	1,2556	5,75	82,96	4,32
0,85	3	200	0,5	+	-	+	-	0,5002	3,27	40,31	9,97
0,85	3	50	2	+	-	-	+	2,0013	4,62	56,06	0,73
0,425	3	50	0,5	-	-	-	-	0,4997	3,81	45,44	2,36
0,85	9	50	0,5	+	+	-	-	0,5007	5,81	50,76	1,27
0,6375	6	125	1,25	0	0	0	0	1,2523	5,66	84,09	4,15
0,85	9	200	2	+	+	+	+	2,0101	5,41	77,30	3,79
0,425	3	200	2	-	-	+	+	2,0053	4,97	82,35	5,08
0,425	3	50	0,5	-	-	-	-	0,5011	4,06	38,77	1,89
0,85	9	50	0,5	+	+	-	-	0,5080	5,75	61,00	2,61
0,6375	6	125	1,25	0	0	0	0	1,2514	6,02	84,31	4,16
0,425	3	200	2	-	-	+	+	2,0027	5,15	82,70	4,82
0,85	9	200	2	+	+	+	+	2,0045	5,60	81,43	4,36
0,85	3	200	0,5	+	-	+	-	0,5008	3,5	34,17	7,96
0,425	9	200	0,5	-	+	+	-	0,5045	6,32	79,62	16,91
0,6375	6	125	1,25	0	0	0	0	1,2526	6,21	91,67	4,79
0,85	3	50	2	+	-	-	+	2,0026	4,95	56,30	0,69
0,425	9	50	2	-	+	-	+	1,9998	6,02	97,36	1,06

Os dados apresentados na Tabela 8 se referem aos experimentos planejados, executados e aos resultados obtidos. As linhas destacadas referem-se aos melhores resultados experimentais escolhidos que direcionaram o restante deste estudo de caracterização. Um dos parâmetros na definição dos melhores resultados é a eficiência de adsorção, quando ocorreu uma porcentagem de remoção maior que 80%. Outro parâmetro foi o elevado valor da capacidade adsorvativa (Q), quando maior que 10 mg/g.

Dentre os resultados destacados, pode-se observar pelos dados da Tabela 8, que o valor final de pH para a maioria dos experimentos se aproxima do pH_{PZC} , em torno de 6, como já descrito. Tal região apresenta um valor razoável de capacidade adsorvativa (definido como sendo entre 4 a 6 mg/g). Nesta área o principal interesse foi aprimorar a eficiência de remoção de AM para o intervalo de interesse da capacidade adsorvativa.

Os resultados marcados na Tabela 8 são também discriminados na Figura 19 e na Figura 20 pelos quadros em destaque no gráfico de resíduo pelo valor obtido, demonstrando que existe um comportamento similar para a região estudada.

De acordo com a análise de resíduos na Figura 19 e na Figura 20, fica confirmada a relevância e significância dos resultados em questão, logo, validando os testes e leituras em análise. A linearidade da distribuição normalizada de resíduos para % adsorvida e capacidade adsorvativa confirma tal resultado.

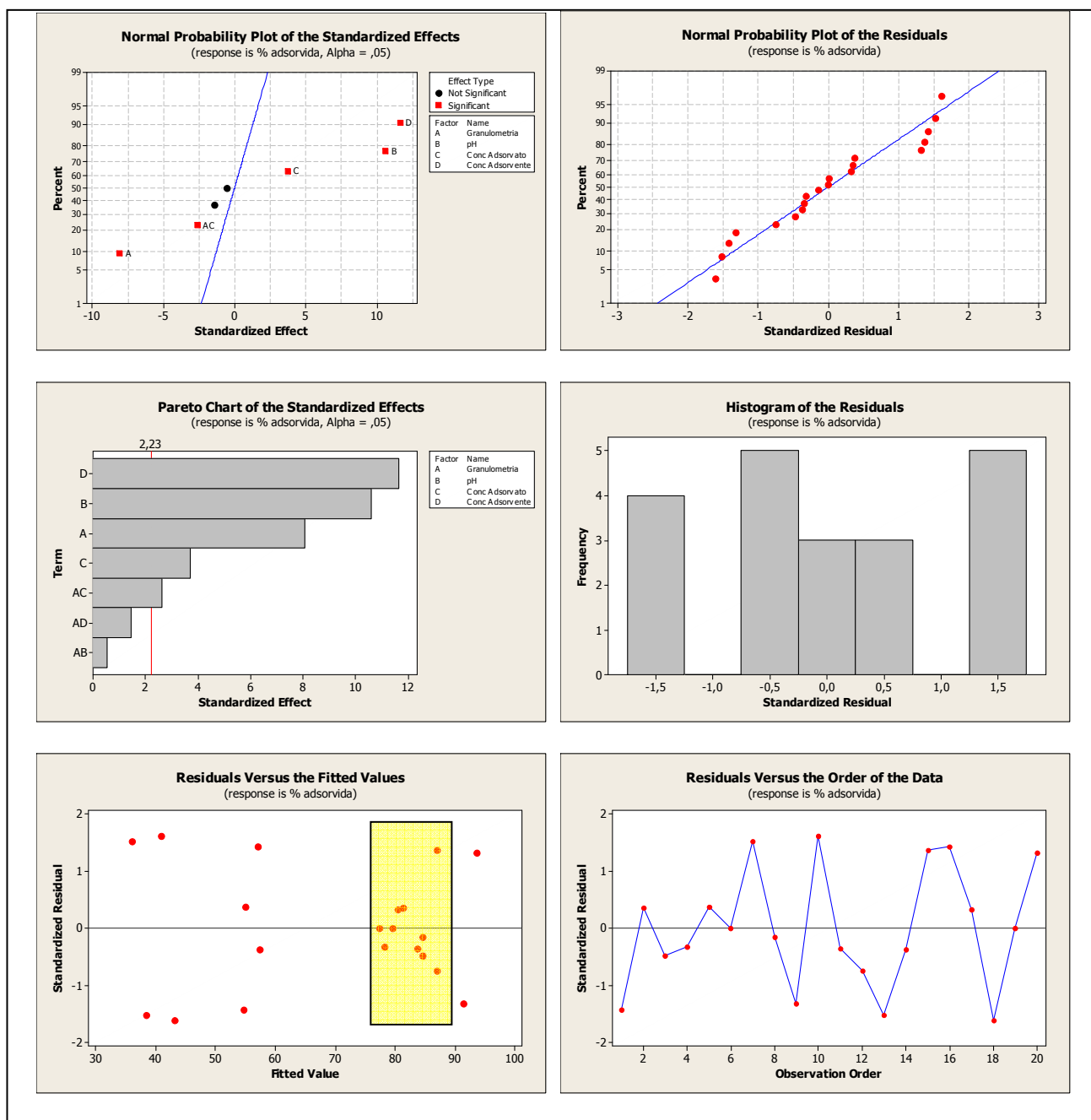


Figura 19: Resultados de análise estatística dos dados experimentais para o parâmetro de resposta % adsorvida.

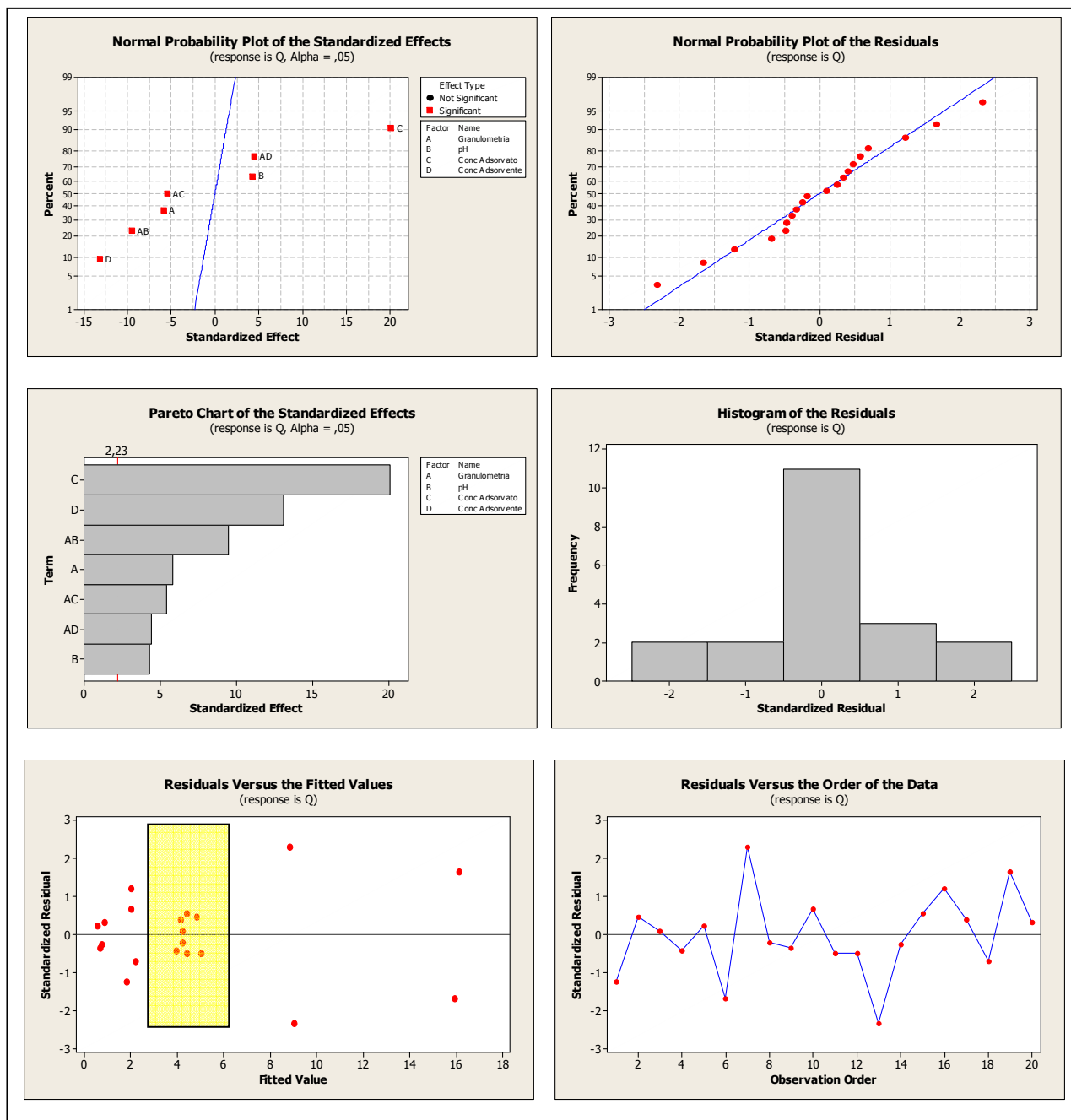


Figura 20: Resultados de análise estatística dos dados experimentais para o parâmetro de resposta de capacidade adsorvativa.

A primeira conclusão obtida, trata-se da comprovação estatística experimental que os 04 fatores estudados (granulometria, pH inicial, concentração do adsorvente E concentração de adsorvato), são relevantes no presente estudo para análise das variáveis resposta em questão (porcentagem adsorvida e capacidade adsorvativa). Isto pode ser fundamentado pelo resultado ilustrado pelos diagramas de Pareto na Figura 19 e na Figura 20. Tanto para *% adsorvida* quanto para capacidade adsorvativa, os fatores estudados, e algumas interações, possuem significância maior que a linha de relevância, calculada computacionalmente com 2,23 em confiança de 95%.

Tais resultados podem também ser analisados pelas tabelas ANOVA (Tabela 9) e na Tabela 10. Para cada variável resposta, os fatores possuem significância menor que 0,01.

Tabela 9: Resultado ANOVA para % adsorvida

Termo	Coef	SECoef	T	P
Constant	-144,365	21,8225	-6,615	0,000
Block	-1,151	0,9289	-1,239	0,244
Granulometria	570,068	67,4628	8,45	0,000
pH	4,245	1,0947	3,877	0,003
Conc Adsorvato	0,161	0,0438	3,669	0,004
Conc Adsorvente	22,172	4,3788	5,063	0,000
Granulometria*Granulometria	-447,765	51,4256	-8,707	0,000
Granulometria*pH	-0,893	1,629	-0,548	0,596
Granulometria*Conc Adsorvato	-0,171	0,0652	-2,627	0,025
Granulometria*Conc Adsorvente	-9,447	6,5162	-1,45	0,178

S = 4,1540 R-Sq = 97,60% R-Sq(adj) = 95,50%

Tabela 10: Resultado ANOVA para capacidade adsorvativa

Termo	Coef	SECoef	T	P
Constant	-1,7267	3,7139	-0,465	0,652
Block	-0,094	0,1581	-0,595	0,565
Granulometria	-4,4941	11,4812	-0,391	0,704
pH	1,9317	0,1863	10,369	0,000
Conc Adsorvato	0,0857	0,0075	11,5	0,000
Conc Adsorvente	-6,2267	0,7452	-8,356	0,000
Granulometria*Granulometria	13,1765	8,7519	1,506	0,163
Granulometria*pH	-2,6314	0,2772	-9,491	0,000
Granulometria*Conc Adsorvato	-0,0601	0,0111	-5,418	0,000
Granulometria*Conc Adsorvente	4,9255	1,109	4,442	0,001

S = 0,7070 R-Sq = 98,70% R-Sq(adj) = 97,60%

Para as variáveis resposta, ressalta-se que controlar a % adsorvida é essencialmente relevante. As variações nas condições experimentais podem resultar em variações significativas nessa variável resposta. O outro parâmetro resposta, a capacidade adsorvativa, pode ser apenas acompanhado dentro do intervalo de interesse definido entre 4 a 6 mg/g. Disto, variações nas condições reacionais não devem ser propostas a fim de melhorar essa resposta, sendo que este deve ser apenas “observado”, tendo seu valor anotado.

Tal conclusão é fruto da análise dos histogramas de resíduo para as variáveis resposta avaliadas, na Figura 19 e na Figura 20. Para o parâmetro de % adsorvida, a distribuição de resíduos não possui uma organização perceptível e de elevada frequência radial, demonstrando que é uma variável essencialmente afetada. Em contraponto, a distribuição de resíduos para Q possui uma distribuição uniforme de baixa frequência radial, logo, demonstrando se tratar de uma variável resposta pouco influenciada pelas alterações do sistema.

Além das observações de comportamento de campo para as variações experimentais, foi possível discutir quanto aos melhores arranjos das condições de reação. Tendo como Q uma variável resposta observada, foi decidido destacar os arranjos em que tal parâmetro possui um elevado valor, excluindo os outliers. Tais valores foram determinados como sendo aqueles de

menor desvio da normalidade e elevado valor nominal (entre $4 < Q < 6$), conforme dados destacados no gráfico de resíduos versus valores da Figura 20.

Uma vez definida tal série de experimentos, foi realizada a análise do outro parâmetro resposta, % *adsorvida*, e todos os experimentos apresentam eficiência maior que 80%, limite mínimo determinado empiricamente tendo por base resultados de outros experimentos. Tais experimentos estão também destacados no gráfico de resíduos versus valores na Figura 19.

Com base nestes resultados de interesse, foi destacado na Tabela 8 os experimentos ideais, ou seja, de referência para a continuidade dos estudos de avaliação do ponto ótimo reacional. Vale destacar que dentre os 08 experimentos destacados, 04 são as réplicas do ponto central, sendo um ponto por bloco de experimentos. Dos outros 04 experimentos, pode-se fixar que trabalhar com a concentração inicial de adsorvato é mais significativa próximo a 200 ppm e com massa próximo em 1,00 g de adsorvato. O arranjo de tais resultados está ilustrado na Figura 21 gerada automaticamente pelo software de análise estatística.

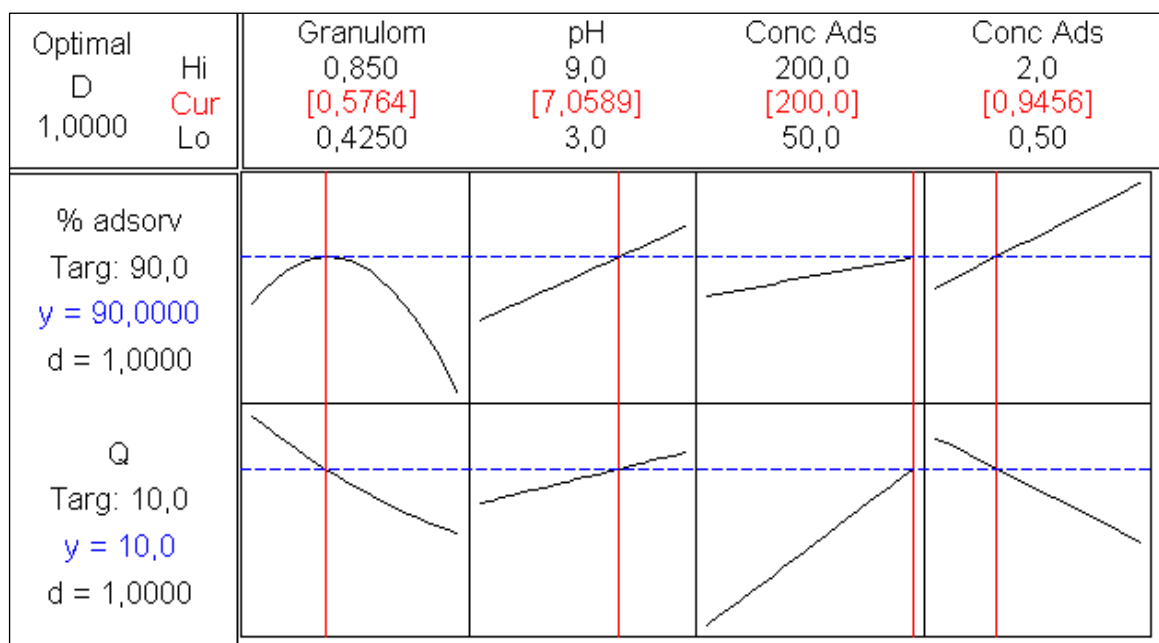


Figura 21: Avaliação de ponto ótimo para determinação das condições experimentais de estudo

5.3.2 Avaliação do efeito independente de cada parâmetro estudado

5.3.2.1 Efeito do pH inicial

Ao avaliar a variação do pH inicial da solução nos pontos de pH igual a 3,00; 5,00; 7,00 e 10,00 pode-se concluir que apenas o pH mais ácido resulta num pior comportamento na eficiência de remoção de AM, conforme mostrado na Figura 22. O pH mais básico demonstra uma cinética inicial de adsorção um pouco mais elevada, contudo, com o transcorrer do tempo o equilíbrio de

adsorção nos pH's medianos se dá com a eficiência de adsorção aproximada. Por este motivo o pH definido como ideal para o estudo é o natural da solução, em 5,00.

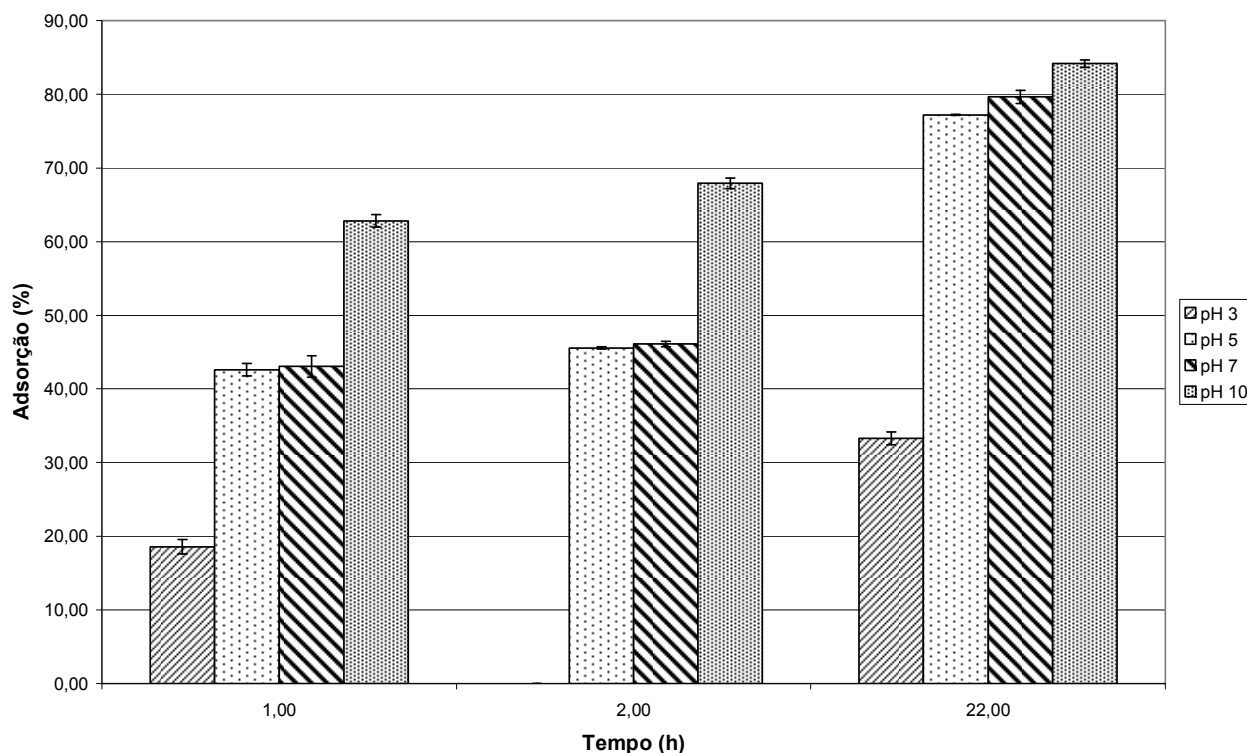


Figura 22: Efeito do pH inicial na remoção de AME

O comportamento pode ser explicado por uma possível estrutura superficial do material que seja relativamente neutra, ou seja, o pH em que as cargas superficiais no material estejam equilibradas seja aproximadamente de um pH neutro a levemente ácido. Adicionalmente, o comportamento acelerado quando em pH básico corresponde por estimular eletricamente os sítios ativos na superfície do material (NUNES, 2008).

Estudos análogos realizados por Lázaro (2008), em carvão de nabo forrageiro produzido em forno mufla, e França (2009), que avaliou carvões ativados produzidos em forno mufla e em micro-ondas a partir de farelo de grãos defeituosos de café, possuem o mesmo comportamento, inclusive na definição do valor ideal de pH de trabalho próximo ao natural da solução de estudo.

5.3.2.2 Efeito da granulometria do material

O material foi avaliado em três faixas de granulometria, maior que 0,850 mm, menor que 0,850 mm e maior que 0,425 mm, sendo esta chamada faixa intermediária, e o menor que 0,425 mm. Estudos anteriores da adsorção de AM indicam que quanto menor a granulometria do material adsorvente, melhor a sua adsorção, por proporcionar uma maior superfície de contato e acesso aos poros do material (LÁZARO, 2008; NUNES, 2008).

Os resultados, conforme a Figura 23, indicam que existe uma pequena diferença para o material em menor granulometria na eficiência de remoção de AM em solução, contudo não significativa frente à fração intermediária que justifique o consumo energético de processamento e cominuição do carvão para alcançar a condição de pó fino. Confirmando o resultado do planejamento de experimentos, a faixa granulométrica escolhida no desenvolvimento do estudo foi a intermediária, sendo a granulometria menor que 0,850 mm e maior que 0,425 mm.

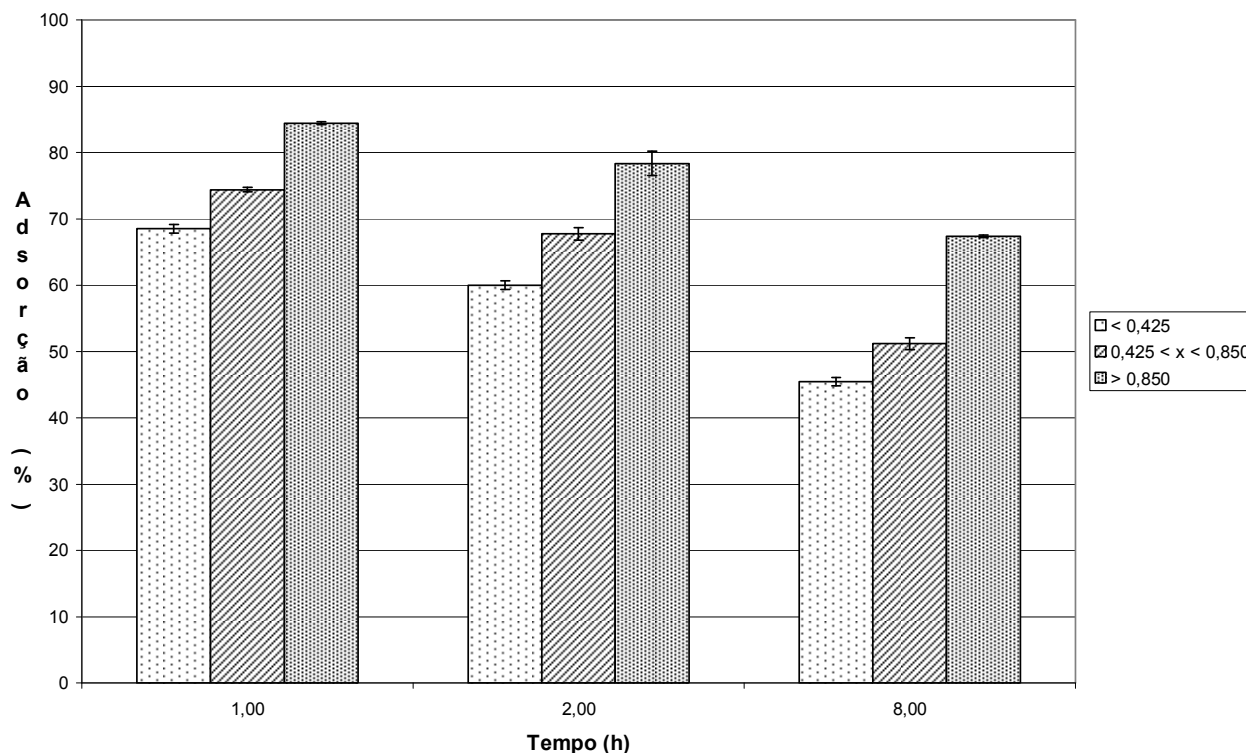


Figura 23: Efeito na granulometria do material adsorvente na remoção de AME.

Diretamente, percebe-se que a maior faixa granulométrica não demonstra boa eficiência como material adsorvente. Disto pode-se inferir que potencialmente exista um processo de adsorção superficial do AM ao carvão em estudo, dado que a maior granulometria apresenta, via de regra, uma área superficial menor que as outras faixas granulométricas. Adicionalmente, o material deve ser pouco poroso ou de poros de pequeno diâmetro/volume, que venham a dificultar ou mesmo impedir que o adsorvato alcance a superfície interna, porosa, do material para que lá seja adsorvido e logo, removido da solução.

5.3.2.3 Efeito da variação da massa de adsorvente

Foram avaliadas diferentes proporções de material adsorvente na razão de massa inicial de adsorvente pela massa de solução, nas razões de 5, 10, 20 e 40 gramas de adsorvente por litro de solução.

Conforme a Figura 24, os extremos avaliados apresentam baixa eficiência como parâmetro operacional por questões antagônicas. Quando se aplica uma baixa concentração de material adsorvente, este sofre uma rápida saturação, por adsorver uma elevada quantidade de AM por grama de material. Isso resulta num elevado valor de Q, contudo não é suficiente para obter uma porcentagem de remoção do corante satisfatória que justifique a condição operacional.

No outro extremo, quando aplicada uma elevada concentração de material adsorvente, apesar de atingir uma remoção de AM satisfatória. O carvão ativado é sub-aproveitado (baixo Q), o que poderia elevar o custo operacional do processo.

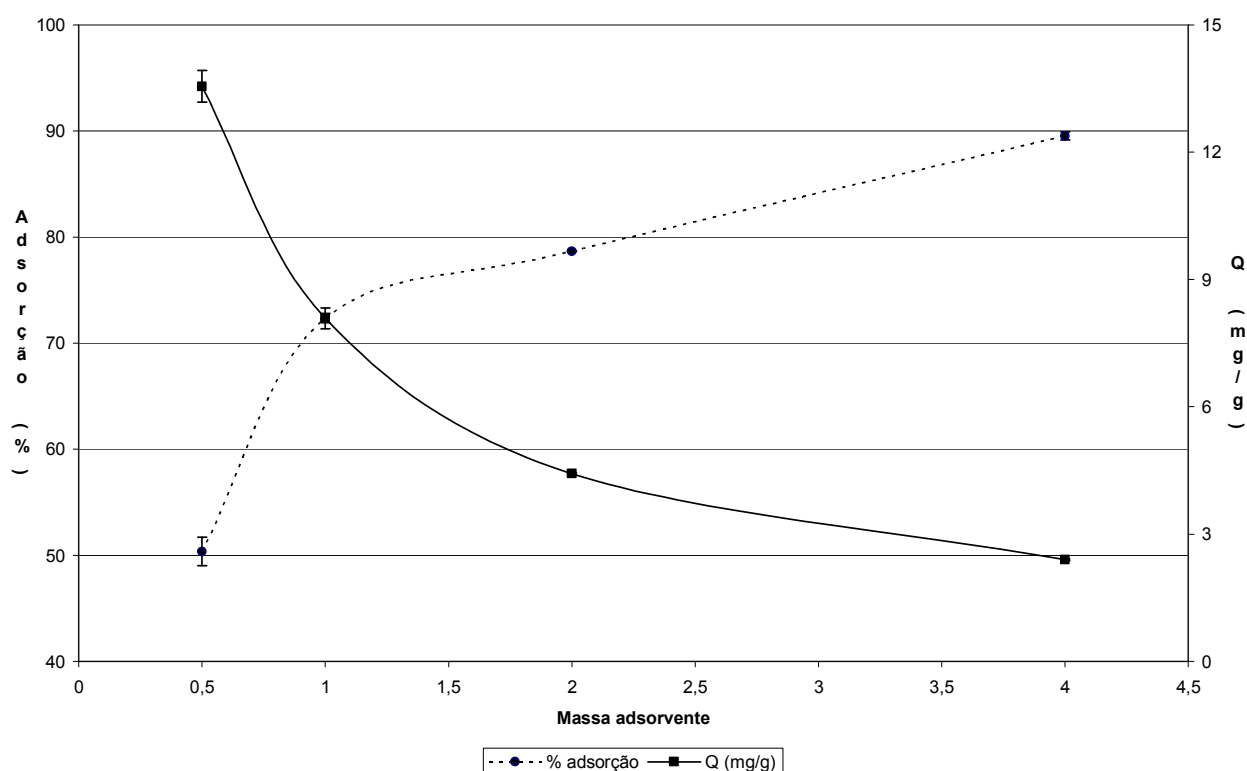


Figura 24: Avaliação da razão de massa de adsorbato na eficiência de remoção de AM e definição do ponto de melhor razão operacional.

Os melhores resultados, conforme a Figura 24, foram obtidos quando a proporção foi fixada em 10 g por litro de solução, como já previsto pelo arranjo estatístico para as condições experimentais envolvidas. Tal situação alia uma boa eficiência de remoção de AM, superior a 70% com uma considerável utilização do potencial de adsorção do material, o "Q", próximo a adsorção de 10 mg de AM por grama de carvão ativado.

5.3.2.4 Efeito da variação da concentração inicial de adsorbato

O processo adsorptivo foi avaliado quanto a influência da concentração inicial de azul de metileno, em concentrações iniciais de 50, 100, 200, 300, 400 e 500 ppm. Os resultados são apresentados na Figura 25.

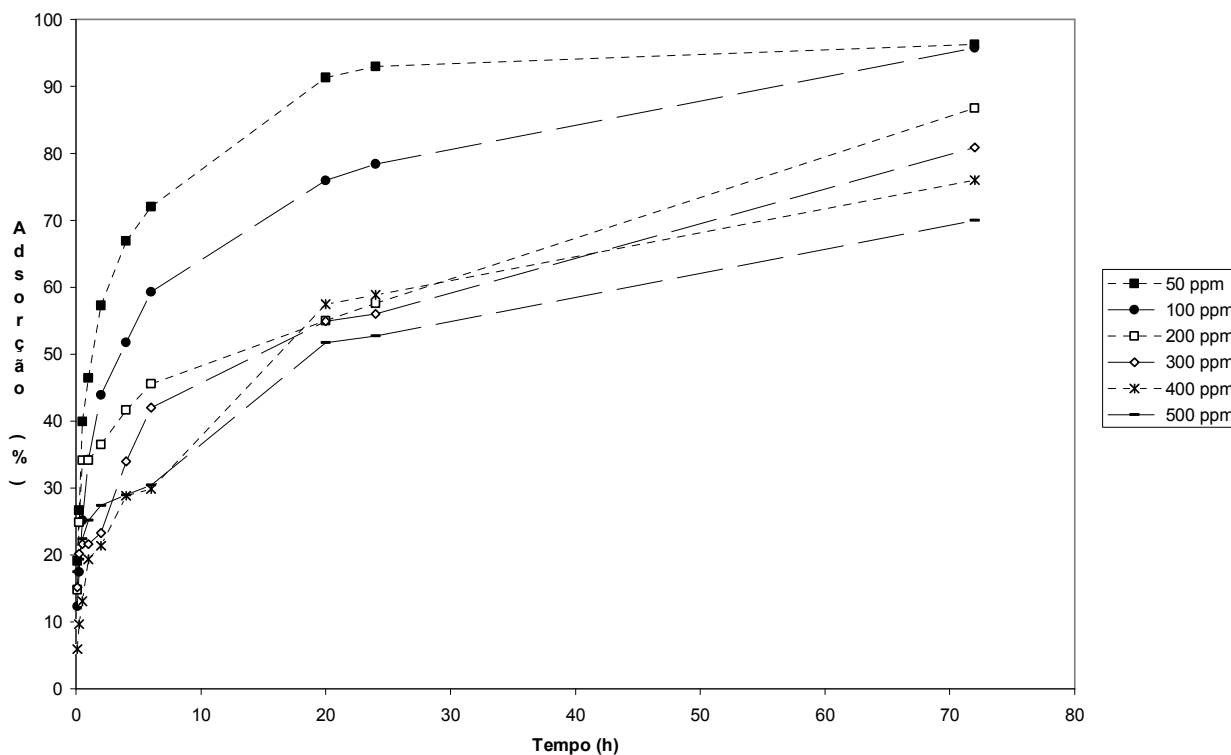


Figura 25: Efeito da concentração inicial de AM no processo adsorptivo para carvão de nabo forrageiro carbonizado por energia de micro-ondas

O processo de adsorção de AM é altamente dependente da sua concentração inicial, similar ao discutido por Lázaro (2008). Há a necessidade de um tempo de contato mais prolongado, neste caso de 24 horas, para atingir o equilíbrio de adsorção (ou próximo dele). Existem duas etapas distintas no processo adsorptivo, conforme dados experimentais da Figura 25. Nas primeiras 8 horas há a rápida adsorção do AM, devido ao gradiente de concentração do corante em solução ser elevado neste estágio, ocorrendo essencialmente na superfície do material (LÁZARO, 2008). Em seguida, uma região de remoção mais lenta, com taxa menor, devido a diminuição deste gradiente entre o seio da solução e a concentração do corante no material adsorvente (FRANCA, 2009; NUNES, 2009).

A menor remoção de AM em concentrações mais elevadas se deve ao fato da saturação da superfície do material adsorvente com o excesso de corante do meio (FRANCA e OLIVEIRA, 2008). Tal resultado condiz com o comportamento avaliado por Lázaro (2008) pela adsorção de AM com carvão de farelo de nabo forrageiro produzido em forno mufla.

5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Foram aplicados diversos modelos de estudo da cinética de adsorção, sendo os resultados dos ajustes dispostos na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados de parâmetros e ajustes em modelos cinéticos aplicados a 25°C

Modelo cinético	Concentração inicial de AM (mg/L)					
	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm	500 ppm
Q _e experimental	1,18±0,00	4,72±0,00	10,20±0,04	33,46±0,11	63,78±0,18	105,26±0,22
<i>1ª Ordem</i>						
<i>Irreversível</i>						
K ₁ (h ⁻¹)	0,152	0,111	0,082	0,092	0,104	0,096
q _e calculado	2,006	5,180	8,016	14,383	18,918	19,801
r ²	0,9099	0,9577	0,9623	0,9911	0,9855	0,9834
RMS	0,0441	0,0331	0,0305	0,0224	0,0189	0,0297
<i>Reversível</i>						
K	6,33E-02	4,76E-02	3,56E-02	3,96E-02	4,46E-02	4,15E-02
q _e calculado	0,075	0,225	0,363	1,326	2,847	4,372
r ²	0,9159	0,9597	0,9637	0,9916	0,9865	0,9844
RMS	0,1086	0,1077	0,1075	0,1029	0,0972	0,0931
<i>Pseudo 2ª ordem</i>						
<i>Tipo I</i>						
k ₂	0,270	0,082	0,040	0,019	0,014	0,017
q _e calculado	3,351	7,284	10,402	17,435	22,599	26,286
r ²	0,9994	0,9970	0,9750	0,9807	0,9895	0,9889
RMS	0,0007	0,0014	0,0065	0,0036	0,0009	0,0031
<i>Tipo II</i>						
k ₂	0,514	0,518	0,578	0,910	0,174	0,588
q _e calculado	2,750	4,455	6,274	7,258	10,096	12,983
r ²	0,9945	0,9475	0,9400	0,6212	0,9555	0,6245
RMS	0,0217	0,0495	0,0540	0,0746	0,0696	0,0650
<i>Tipo III</i>						
k ₂	0,503	0,444	0,505	0,371	0,149	0,258
q _e calculado	2,773	4,686	6,508	8,952	10,674	15,482
r ²	0,9945	0,9475	0,9400	0,6212	0,9555	0,6245
RMS	0,0209	0,0456	0,0513	0,0629	0,0664	0,0534
<i>Tipo IV</i>						
k ₂	13,867	13,683	6,640	8,728	17,796	10,272
q _e calculado	4,080	16,919	35,468	69,312	110,326	155,218
r ²	0,9173	0,8597	0,6769	0,5624	0,7047	0,6223
RMS	0,0282	0,1617	0,2765	0,3558	0,4802	0,5926
<i>Tipo V</i>						
k ₂	0,571	0,073	0,021	0,016	0,016	0,013
q _e calculado	-1,520	23,793	12,204	27,512	56,534	42,935
r ²	0,9779	0,9719	0,9556	0,9632	0,9692	0,9656
RMS	0,1618	0,2472	0,0117	0,0585	0,1646	0,0653
<i>Elovich</i>						
α	10,178	17,471	51,452	37,487	24,077	106,728
β	2,067	0,999	0,891	0,493	0,314	0,342
r ²	0,9828	0,9948	0,9001	0,8529	0,9393	0,8898

Uma das melhores formas de verificar os melhores ajustes matemáticos ocorre pela análise dos valores de correlação (r^2) do ajuste dos dados experimentais à forma matemática proposta. A análise do valor de RMS, que avalia o desvio entre os valores de concentração de equilíbrio experimental e o calculado pelo modelo também possibilita uma interpretação dos dados. A Figura 26 dispõe os dados de ajustes dos diversos modelos testados.

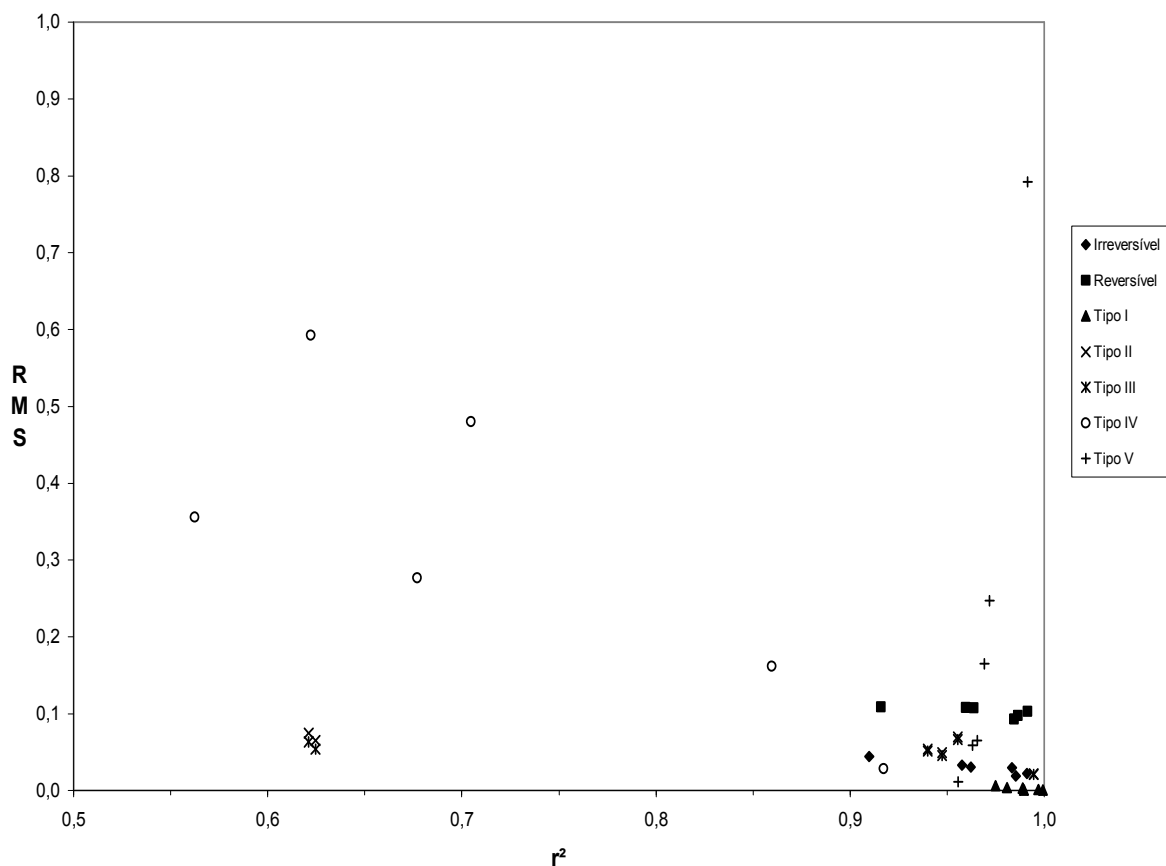


Figura 26: Dispersão dos valores de ajuste dos modelos aplicados aos dados experimentais de remoção de azul de metileno, em soluções de distintas concentrações a temperatura ambiente

O principal interesse é aliar os modelos que apresentam elevados valores de ajuste (r^2), próximo de 1,00, e os menores valores de desvio (RMS), próximo a zero. Pela interpretação da Figura 26, pode-se concluir que o modelo Tipo I de pseudo-segunda ordem demonstra ser o que mais se ajusta ao estudo do processo adsorptivo. Tal expressão foi proposta por Ho & McKay (1998) e conforme os estudos aplicados por seus trabalhos e outros autores (Arslanoglu, 2005; Kumar, 2006b; Dizge, 2009; Wawrzkiwicz, 2009). Este modelo trata um processo potencialmente controlado pela etapa de quimiossorção. No outro extremo, o modelo Tipo IV de pseudo-segunda ordem não pode ser aplicado para caracterização do processo em questão.

O modelo Irreversível de primeira ordem apresenta uma boa modelagem dos dados experimentais com boa correlação (maior que 0,95), com exceção da menor concentração avaliada e pequeno desvio (menor que 0,03). A aplicação do modelo Reversível de primeira

ordem também apresenta o mesmo padrão de modelagem, entretanto, com maiores valores de desvio, entre 0,0931 e 0,1086.

Os outros modelos apresentam desvio de resposta para algumas concentrações avaliadas, como é o caso dos modelos Tipo II e Tipo III que apresentaram menor ajuste, r^2 de 0,6212 e 0,6245, para as concentrações iniciais de azul de metileno em 300 e 500 ppm, respectivamente. Os valores de RMS para os referidos modelos nessas concentrações apresentaram pequena diferença entre si nas concentrações em questão.

De maneira análoga, o modelo Tipo V de pseudo-segunda ordem apresentou bons ajustes (maior que 0,95) para todas as concentrações. Entretanto houve uma grande variação do desvio frente aos valores experimentais. Apenas para as concentrações iniciais de 200, 300 e 500 ppm de azul de metileno, os valores calculados se aproximam dos experimentais.

Conforme avaliado por Lázaro (2008), o processo adsorptivo de AM por carvão de nabo forrageiro produzido em forno mufla também pode ser previsto pelo modelo de pseudo-segunda ordem de Ho & McKay (1998). Os testes em outras temperaturas apresentam comportamento similar de ajustes e desvio, principalmente quando avaliados à 50°C, pois a variação dos resultados é mais dispersa em 40°C. As tabelas com os resultados de ajuste são apresentados no *Apêndice A – Resultados de ajustes de modelos de estudo para outras temperaturas*.

5.4.1 Difusão avaliada por modelos cinéticos

A variação da concentração inicial do corante afeta diretamente a velocidade inicial com que o processo adsorptivo ocorre. Há uma rápida remoção nos primeiros momentos, seguido por uma diminuição da velocidade de adsorção pelo material em estudo, até atingir um platô de concentração constante nas duas fases (líquida e sólida) quando é atingido o equilíbrio de concentração. Aumentando a concentração inicial, diretamente é aumentada a quantidade de corante adsorvida e a quantidade de corante retirada do meio líquido também é afetada por essa variação de concentração inicial.

A taxa de adsorção inicial, calculada com os parâmetros obtidos pelo modelo de Ho & McKay (1998), de pseudo-segunda ordem Tipo I, demonstra que o aumento da concentração inicial aumenta a taxa de adsorção nos primeiros momentos do processo. Com a elevação da temperatura, essa taxa também sofre um aumento considerável, principalmente nas concentrações mais baixas, possivelmente devido ao aumento da entropia do sistema, o que acelera a difusão das moléculas pelo seio do líquido e próximo ao material adsorvente.

Pela análise dos resultados da Tabela 12, apenas o modelo de difusão em poros e superfície apresenta uma boa correlação com os dados experimentais. Entretanto, algumas conclusões adicionais podem ser obtidas pela análise dos outros modelos.

Pode-se concluir que com o aumento da concentração inicial apenas o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{idp}) é incrementado, os outros coeficientes diminuem. Torna-se uma evidência que a difusão das moléculas corantes pela estrutura porosa do material adsorvente é a etapa determinante na difusão do AM desde o seio da solução até sua imobilização na superfície do material adsorvente. Existe um valor máximo atingido por este coeficiente na concentração de 100 ppm, justamente a concentração determinada como ideal para estudo do processo adsorativo neste trabalho.

Quando a difusão intrapartícula determina a posição de etapa limitadora do processo adsorativo, o gráfico gerado pela equação de Weber e Morris se adequa à uma linha reta que passa pela origem (WAWRZKIEWICZ, 2009). Isso ocorre principalmente para as menores concentrações iniciais de corante.

A redução consecutiva dos valores de D com o aumento da concentração inicial, para a difusão em poros e superfície, confirma que esta etapa pouco influencia no processo adsorativo. Tendo em vista que o adsorvato não encontra grande resistência para se aproximar da superfície do adsorvente (DIZGE, 2009).

Tabela 12: Parâmetros de ajuste para modelos de difusão

Temperatura °C	Concentração						
	50 ppm	100 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm	500 ppm	
<i>Difusão</i>							
Difusão externa							
25	k_f	0,0393	0,0319	0,0241	0,0208	0,0188	0,0143
	r^2	0,9229	0,9000	0,9398	0,9590	0,9064	0,8917
40	k_f	0,0686	0,0504	0,0334	0,0313	0,0275	0,0194
	r^2	0,8435	0,8299	0,8490	0,9085	0,8960	0,6340
50	k_f	0,0472	0,0496	0,0353	0,0226	0,0200	0,0166
	r^2	0,6608	0,8271	0,8096	0,8765	0,9180	0,9306
Difusão intrapartícula							
25	k_{idp}	0,3658	2,0154	1,1905	1,6708	1,4081	1,0148
	r^2	0,7456	0,8410	0,8554	0,9503	0,9461	0,9045
40	k_{idp}	0,3691	1,8876	1,5617	1,6459	1,3111	0,8734
	r^2	0,6515	0,6837	0,8084	0,9503	0,9428	0,5920
50	k_{idp}	0,3304	2,0698	1,9047	1,1643	1,3115	1,0442
	r^2	0,6040	0,7051	0,7387	0,9309	0,9465	0,9733
Difusão em poros e superfície							
25	D	0,1412	0,1020	0,0728	0,0808	0,0916	0,0869
	r^2	0,9924	0,9908	0,9807	0,9964	0,9997	0,9984
40	D	0,1859	0,0867	0,0766	0,1056	0,1171	0,0883
	r^2	0,9095	0,8752	0,9582	0,9801	0,9738	0,7635
50	D	0,1064	0,1765	0,1044	0,1058	0,0588	0,0550
	r^2	0,6837	0,9320	0,9375	0,9782	0,9915	0,9964

5.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Inicialmente é importante conhecer a forma da curva de adsorção obtida pelos dados experimentais como também a proposta pelos modelos de ajuste, conforme ilustra a Figura 27. Pela análise da referida figura, pode-se perceber que os modelos de Langmuir e Tempkin se adequam com proximidade aos dados experimentais. Os parâmetros de ajuste estão dispostos na Tabela 13.

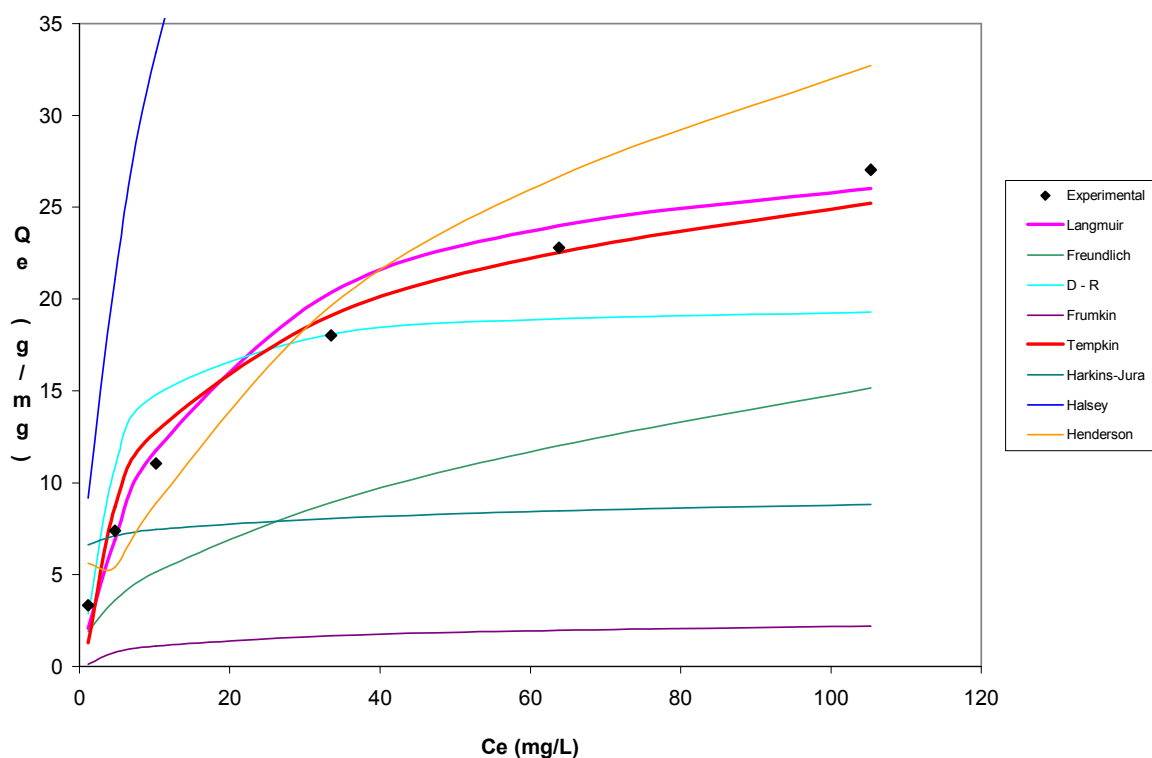


Figura 27: Curvas de adsorção de AM para os dados experimentais e os propostos pelos modelos aplicados a temperatura ambiente.

Os modelos de D-R e de Henderson conseguem prever as etapas iniciais do processo de adsorção, entretanto tendem a perder precisão quando o sistema tende a saturação do meio adsorptivo, característica tal não consolidada por estes modelos (KUMAR, 2005).

Os outros ajustes avaliados, devido ao elevado grau de incompatibilidade, podem auxiliar na exclusão de características que o processo de adsorção de AM não venha a apresentar. Principalmente quanto à questão de adsorção em multicamadas e que a superfície do carvão em estudo seja a mais homogênea possível, como previsto pelos modelos de Freundlich e Harkins-Jura (FIGARO, 2006) e que não se aplicam a este processo em estudo.

Tabela 13: Valores dos parâmetros calculados pelos modelos testados em diferentes temperaturas.

Modelo	25°C	40°C	50°C
Langmuir			
Q ₀ (mg/g)	29,9030	30,1628	28,9115
b	0,0635	0,0635	0,0501
R _L	0,2394	0,2396	0,2853
r ²	0,9856	0,9568	0,9925
Freundlich			
k _f (L/g)	3,4075	5,1854	2,8325
n	2,1640	2,9795	2,1385
r ²	0,9897	0,9730	0,9450
D - R			
qm (mol/g)	62,1138	53,5952	68,3234
K' (mol ² /kJ ²)	1,2763	0,3423	2,0381
E (kJ/mol)	0,6259	1,2085	0,4953
r ²	0,8705	0,7066	0,9509
Frumkin			
B1	5,3290	3,6674	5,4068
K _T (L/mg)	1,0776	5,4051	0,7314
r ²	0,9684	0,8193	0,9843
Tempkin			
A	12,5253	15,2821	9,1188
B	9,9861	5,2762	9,7584
r ²	0,9914	0,7538	0,9495
Harkins-Jura			
A	84,4424	76,2087	80,3057
B	1,9633	2,0027	2,0952
r ²	0,8618	0,9138	0,7712
Halsey			
n	-2,1640	-2,9795	-2,1385
k	1,0000	1,0000	1,0000
r ²	0,9897	0,9730	0,9450
Henderson			
n	0,4803	1,4683	1,4519
k (L/g)	0,7615	0,0471	0,0543
r ²	0,9055	0,9252	0,9369

Uma vez ajustados os modelos aos dados experimentais, alguns parâmetros podem ser avaliados na definição dos melhores ajustes, sendo um deles o coeficiente de ajuste, r². Este parâmetro estatístico possibilita uma análise rápida, porém não totalmente conclusiva. Adicionalmente, propõe-se a verificação do ajuste dos valores da concentração de equilíbrio de corante na fase sólida, aos dados experimentais, ou seja, q_{e,calc} versus q_{e,exp}. Isto se deve pois os

dados experimentais possibilitam um ajuste linear com coeficiente angular igual a unidade e com intercepto nulo, conforme mostrado na Figura 28.

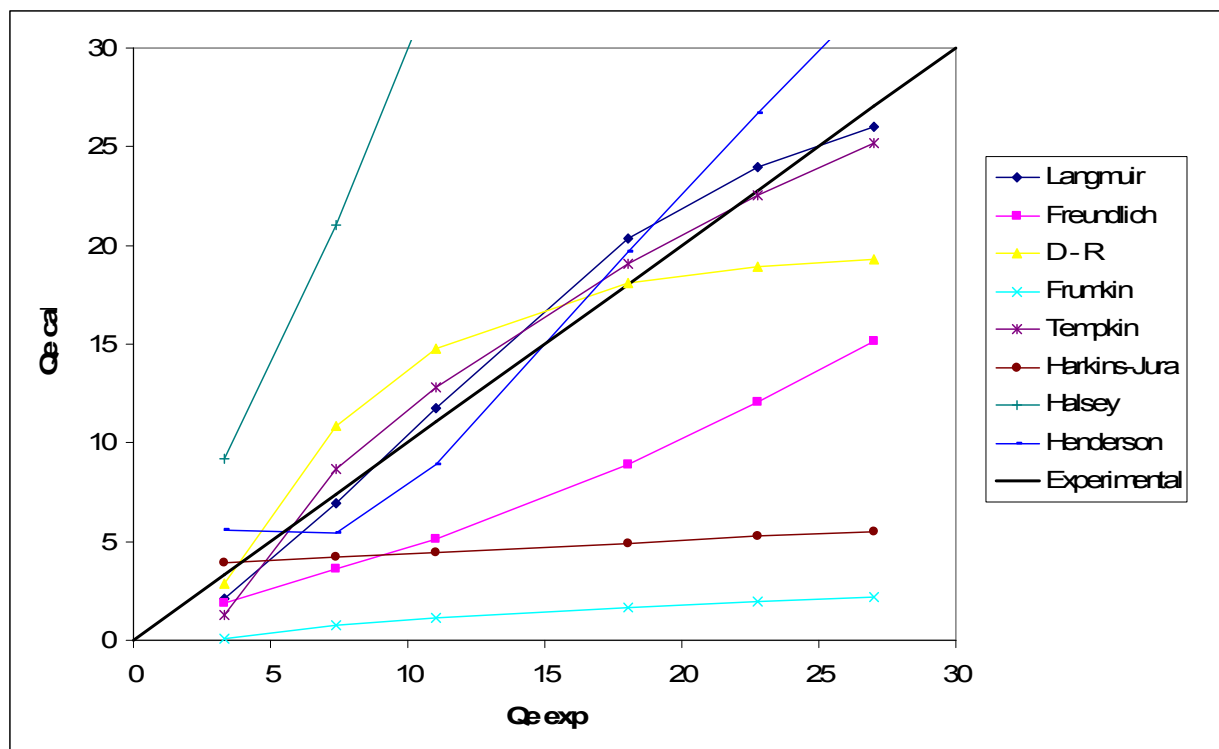


Figura 28: Ajuste de modelos aos dados experimentais à 25°C.

Pela interpretação dos resultados de ajustes dispostos, pode-se concluir que o modelo de Langmuir é o que melhor se adequou aos dados experimentais. Trata-se de um modelo que assume que o processo adsorptivo ocorre em sítios ativos homogeneamente distribuídos pela superfície do material adsorvente (HO & MCKAY, 1998; KUMAR, 2005; NUNES, 2009). O modelo de Tempkin também apresentou bom ajuste, mas pela análise criteriosa dos dados na Tabela 13, o modelo de Langmuir foi mais estável na modelagem, quando avaliado nas diferentes temperaturas estudadas. As curvas de ajuste dos modelos nas outras temperaturas (40°C e 50°C) são apresentadas no *Apêndice A – Resultados de ajustes de modelos de estudo para outras temperaturas*.

Os resultados obtidos para os ajustes para Langmuir e Freundlich são análogos à descrição do processo adsorptivo avaliado por Lázaro (2008) para a remoção de AM com carvão da torta de nabo forrageiro obtido em forno mufla.

Os parâmetros calculados pelos ajustes estão discriminados na Tabela 13, junto ao coeficiente de correlação dos ajustes. A pequena variação desses parâmetros demonstra uma pequena influência da temperatura na termodinâmica do processo.

Adicionalmente, o modelo de Freundlich também apresenta uma boa correlação dos dados, com elevados r^2 (0,9897 a 25°C). Seus parâmetros calculados corroboram a inferência por apresentar valores de n maior que a unidade, e de k_f , denotando condição favorável ao processo adsorptivo (DO, 1998; KAVITHA, 2007). As curvas de ajuste para os modelos nas outras temperaturas avaliadas estão dispostas no *Apêndice A – Resultados de ajustes de modelos de estudo para outras temperaturas*.

5.5.1 Caracterização termodinâmica do processo

Uma vez realizados os ajustes pelos modelos cinéticos e de equilíbrio, é possível obter parâmetros para utilizar em determinações das características termodinâmicas.

A relação entre o logaritmo de b , obtido pelo ajuste de Langmuir, e o inverso da temperatura ($1/T$) deve se aproximar de uma reta, cuja inclinação fornece o valor da variação de entalpia (ΔH°) e a interseção a variação de entropia do sistema (ΔS°) (DIZGE, 2009). A partir desses valores, é possível calcular a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) e caracterizar o sistema em estudo (AKSU, 2008). Os resultados estão dispostos na Tabela 14. Adicionalmente, fazendo uso da constante calculada pelo modelo de Freundlich, é possível calcular a energia de ativação do processo adsorptivo, também disposta na referida tabela.

Tabela 14: Parâmetros termodinâmicos calculados.

T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol*K)	E_a (kJ/mol)
298	-8,170			
313	-10,079	1,042	0,009	62,273
323	-11,337			

O valor calculado da energia livre de Gibbs denota um processo espontâneo e favorável. A variação positiva da variação da entalpia denota um processo endotérmico, favorável também nas temperaturas mais elevadas como propício a quimissorção. A pequena variação calculada para a entropia denota que a energia interna do sistema pouco é alterada (CRINI, 2008).

De acordo com Ho & McKay (1998), valores de energia de ativação menores que 25-30 kJ/mol denotam processos que sejam largamente influenciados pela difusão intrapartícula. Como no estudo em questão tratou-se de uma energia mais elevada, pode-se inferir com base nos outros resultados que, além do processo de ser influenciado pela difusão intrapartícula, existe uma forte interação eletroquímica entre o adsorvente e o adsorvato, caracterizando a quimissorção (DIZGE, 2009).

5.6 AVALIAÇÃO DO CARVÃO PRODUZIDO VISANDO A CLARIFICAÇÃO DE AÇÚCAR

A alteração da metodologia de queima da torta de nabo forrageiro em forno micro-ondas foi necessária. Mesmo sendo mais resistentes, os béqueres de pirex estavam trincando com o passar do tempo, devido à elevada temperatura rapidamente atingida no momento da carbonização do material. Os cadinhos de porcelana, por serem resistentes a elevadas temperaturas, mesmo que por longo período, foram escolhidos para substituição.

5.6.1 Ativação química da torta de nabo forrageiro

Foram determinados os rendimentos de produção de carvão via irradiação de energia de micro-ondas, com e sem ativação química conforme a nova metodologia, mostrado na Tabela 15.

Tabela 15: Eficiência de produção de carvão de farelo de nabo forrageiro em forno micro-ondas em cadinho de porcelana

Método	Massa de farelo (g)	Massa de H ₃ PO ₄ (g)	Massa final (g)	Rendimento (%)
NF MW	10,2217	-	6,8467	66,98
NF MW T1	10,2438	10,3458	5,5562	54,24
NF MW T2	10,1134	10,0296	6,8467	67,70
NF MW T3	10,2610	10,0598	6,9869	68,09

A primeira e principal diferença obtida pela queima do farelo de nabo forrageiro em cadinho de porcelana por irradiação de micro-ondas é que o carvão obtido se apresenta completamente carbonizado. Adicionalmente, devido a facilidade em pulverizar o novo carvão no gral, esse novo material possivelmente apresenta uma porosidade maior.

Conforme os dados apresentados na Tabela 15, o rendimento da produção de carvão, ou seja, quantidade carvão obtido pela quantidade de farelo posto a queima, é muito similar para as metodologias. Existe uma pequena perda quando o material é carbonizado ainda úmido, caso do método NF MW T1. Se comparado com o processamento anterior, a perda é pouco expressiva, uma vez que o rendimento da produção foi de aproximadamente 70%.

5.6.2 Clarificação da solução de açúcar mascavo

Foram realizados testes comparativos para clarificação da solução de açúcar mascavo em concentração de 50 g/L, um pouco abaixo do valor de saturação que foi determinado como sendo de aproximadamente 63,5 g/L. As soluções foram preparadas na concentração de interesse e aplicadas diretamente em pH natural, aproximadamente neutro. Os testes de adsorção foram executados em erlenmeyers de 250 mL apenas tampados, sem a necessidade de cobertura com

papel alumínio para reduzir a incidência de radiação solar que não interferiu no processo adsorativo.

A avaliação de clarificação da solução de açúcar mascavo foi realizada com o carvão produzido em cadinho com e sem ativação química e, comparativamente, com um carvão ativado comercial. Os resultados de adsorção e capacidade adsorativa a 25°C após 24 horas de experimento estão dispostos na Tabela 16.

Tabela 16: Resultado de clarificação de açúcar mascavo após 24 horas a temperatura ambiente

Carvão	% adsorvida	Q (g/g_{carvão})	pH final
Comercial	30,13	1,75	ND
NF MW	25,26	1,37	6,40
NF MW T1	65,02	3,52	2,41
NF MW T2	49,43	2,68	2,55
NF MW T3	71,39	3,91	2,65

Pela análise dos resultados descritos na Tabela 16, pode-se concluir que a utilização de materiais adsorativos, como carvão ativado, pode ser útil para a clarificação de soluções de açúcar mascavo.

Foi realizado um estudo preliminar da cinética de adsorção para clarificação do açúcar mascavo e percebeu-se que existe uma elevada velocidade de clarificação, conforme mostrado na Figura 29. Com apenas 2 horas de experimento, foram atingido pelo menos 85% da remoção descrita na Tabela 16, tendo sido o máximo obtido em 7 horas. Quando em 24 horas, houve para todos os experimentos, uma redução da % adsorvida, possivelmente porque o sistema atingiu o equilíbrio e pequenas variações podem ocorrer.

Isso torna muito interessante o estudo mais aprofundado pela caracterização físico-química e modelagem desse sistema, utilizando o cadinho no processo de queima. De forma análoga a apresentada na Figura 29, também ocorre a variação do potencial adsorativo, Q, do material em estudo.

Há de ser destacado que a forma de construção do experimento não é, provavelmente, a melhor forma de executar industrialmente a clarificação do açúcar mascavo, uma vez que o material utilizado já havia sido cristalizado. A maneira mais interessante é aplicar o material adsorativo ainda no melado da cana-de-açúcar ou na etapa logo anterior a cristalização. De qualquer forma, é esperado que se nesta montagem experimental ocorreu a remoção de substâncias que dão cor ao açúcar mascavo, possivelmente tais substâncias também são potencialmente removíveis em etapas anteriores de processamento.

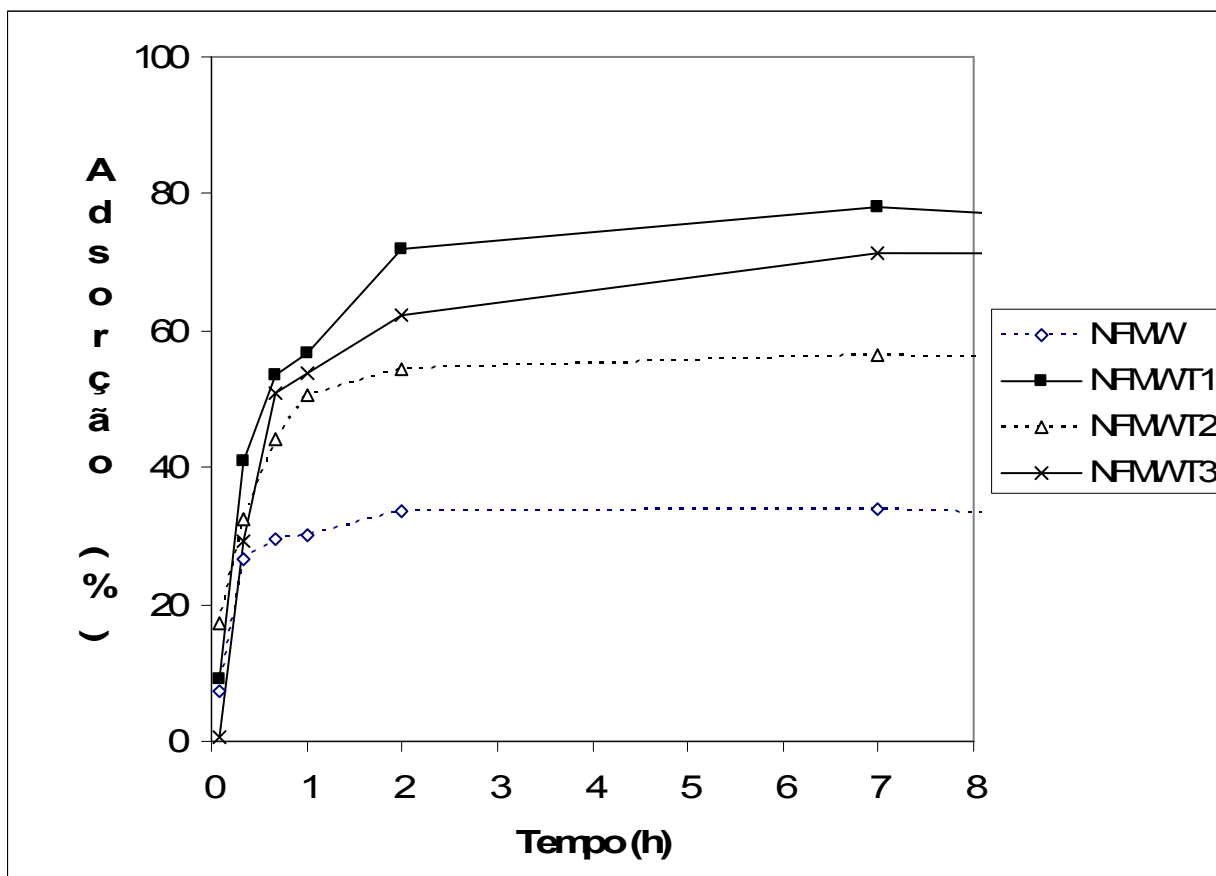


Figura 29: Porcentagem de clarificação de solução de açúcar mascavo em função do tempo

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho demonstrou que foi possível produzir um material adsorvente a partir de resíduo agro-industrial da produção de biodiesel, a torta obtida da prensagem mecânica de sementes de nabo forrageiro, *Raphanus sativus*. Esse material foi carbonizado por energia de micro-ondas.

Conforme os testes de remoção de azul de metileno (AM) em solução aquosa, foi possível definir as melhores condições experimentais para aplicação do carvão obtido. Foram realizados também os ajustes de modelos matemáticos aos resultados experimentais, com a intenção de possibilitar a predição do sistema estudado. Adicionalmente, a obtenção de tais parâmetros proporciona a comparação do carvão obtido com outros materiais adsorventes.

Nesta etapa do trabalho, o modelo cinético de pseudo segunda-ordem Tipo I, proposto por Ho & McKay (1998) demonstrou o melhor aplicável para ajuste dos dados experimentais. Pode-se afirmar que o processo adsorptivo envolvido é potencialmente controlado pela etapa de quimiossorção. Em termos de equilíbrio de adsorção o modelo de Langmuir é o que melhor se adequou aos dados experimentais. Este modelo considera que o processo adsorptivo ocorra em sítios ativos homogeneamente distribuídos pela superfície do material adsorvente.

A análise termodinâmica demonstrou que a remoção de corante AM é um processo espontâneo e endotérmico que apresenta pequena variação da entropia. A elevação da energia de ativação envolvida está relacionada com a interferência da difusão intra-partícula do processo, como também da interação por quimiossorção na remoção do AM.

Uma vez demonstrado que é possível produzir material adsorptivo de resíduo agro-industrial por radiação de micro-ondas e caracterizar sua aplicação, foi possível aplicar a tecnologia para analisar a possibilidade de clarificação de açúcar mascavo. Apesar de nesta etapa o material ter sido produzido em outra metodologia, considerações análogas podem ser feitas.

Foi ainda estudada a ativação química do carvão, ao proporcionar o contato da torta de nabo forrageiro, ainda *in natura*, com ácido fosfórico e, posteriormente, executada sua carbonização. A realização dessa alteração química, altera diretamente a estrutura física do material adsorptivo, promoveu o aumento da eficiência de clarificação da solução aquosa de açúcar mascavo.

Adicionalmente, pode-se perceber que o processo de clarificação da solução de açúcar mascavo ocorreu rapidamente, principalmente se comparado com a remoção de AM. Com aproximadamente 2 horas o sistema já se aproxima do equilíbrio. No processo de remoção do corante estudado, o equilíbrio pode demorar mais de um dia para ser atingido.

Logo, o presente trabalho demonstrou a possibilidade técnica de utilizar um resíduo agro-industrial para clarificação de açúcar. Trata-se de um potencial processo de aplicação industrial, reduzindo os custos de produção e a utilização de reagentes químicos no processo de clareamento do açúcar. Tal situação pode vir a possibilitar a produção de um açúcar orgânico consideravelmente claro, podendo até mesmo alterar seu processo produtivo sem a utilização de produtos químicos..

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista o potencial de produção de carvão de farelo de nabo forrageiro por radiação de micro-ondas, é necessário realizar a caracterização físico-química do material carbonizado em cadinho de porcelana. Além, é necessário realizar estudos mais aprofundados para aplicar modelos cinéticos e de equilíbrio para melhor compreender o processo, como também para obter as características termodinâmicas envolvidas.

Adicionalmente, como executada a ativação química do carvão, é necessário determinar qual a melhor metodologia de produção do material adsorvente e, igualmente ao carvão queimado diretamente do farelo, realizar estudos e ajustes dos dados experimentais aos modelos discutidos neste trabalho.

As caracterizações discutidas acima poderão ser realizadas pela remoção de azul de metileno, para obtenção dos parâmetros, capazes de proporcionar a rápida e direta comparação da capacidade de adsorção do carvão obtido de farelo de nabo forrageiro carbonizado por energia de micro-ondas com outros materiais adsorventes. Outra possibilidade é a execução de tais testes diretamente na aplicação da clarificação de soluções de açúcar mascavo, como realizado com o AM neste trabalho.

Devido ao potencial de clarificação do açúcar mascavo, efetuar estudos de aplicação do carvão ativado em melado e/ou outras misturas de açúcares antes do processo de cristalização, determinando, inclusive, a melhor etapa para aplicação do material adsorvente proposto.

Realizar estudo da superfície e característica de carvão ativado, produzido com ativação química por energia de micro-ondas, definindo as regiões mais propícias do material adsorvente e, propondo novas formas de ativação. O interesse maior remarca na necessidade de definir as características físico-químicas de carvões ativados que possam clarificar açúcar sem o uso de reagentes químicos diretos.

Efetuar estudos de viabilidade econômica da produção dos carvões aqui propostos e, em comparação com outras condições de produção de açúcar, discutir a possibilidade de aplicação comercial do material desenvolvido e, possivelmente, caracterizado em estudos futuros.

8 APÊNDICE

8.1 APÊNDICE A – RESULTADOS DE AJUSTES DE MODELOS DE ESTUDO PARA OUTRAS TEMPERATURAS

Tabela 17: Resultados de parâmetros e ajuste de modelos de estudo cinético a 40°C

Modelo cinético	Concentração inicial de AM (mg/L)					
	50ppm	100ppm	200ppm	300ppm	400ppm	500ppm
Q_e experimental	0,157	3,937	16,505	41,750	73,323	126,972
<i>1a Ordem</i>						
<i>Irreversível</i>						
K_1 (h^{-1})	0,194	0,102	0,095	0,129	0,136	0,107
q_e calculado	1,568	4,260	8,266	15,362	20,104	18,907
r^2	0,8664	0,7876	0,8763	0,9536	0,9520	0,7131
RMS	0,0556	0,0430	0,0311	0,0151	0,0252	0,0347
<i>Reversível</i>						
k	7,2E-02	9,1E-02	5,9E-02	6,1E-02	5,9E-02	6,1E-02
q_e calculado	0,011	0,360	0,968	2,529	4,358	7,758
r^2	0,8559	0,9267	0,9351	0,9682	0,9612	0,8031
RMS	0,1107	0,1054	0,1017	0,0953	0,0925	0,0797
<i>Pseudo 2a ordem</i>						
<i>Tipo I</i>						
k2	0,534	0,160	0,064	0,012	0,020	0,014
q_e calculado	3,132	6,376	10,260	18,052	25,222	26,176
r^2	0,9996	0,9974	0,9952	0,9836	0,9922	0,9800
RMS	0,0003	0,0092	0,0118	0,0017	0,0034	0,0053
<i>Tipo II</i>						
k2	0,477	0,474	0,324	0,012	0,285	0,186
q_e calculado	3,281	4,782	5,814	-14,058	12,329	12,626
r^2	0,8749	0,9065	0,6924	0,9447	0,7993	0,6072
RMS	0,0056	0,0390	0,0617	0,2238	0,0657	0,0676
<i>Tipo III</i>						
k2	0,275	0,353	0,060	0,033	0,166	0,021
q_e calculado	4,037	5,273	11,260	-8,295	14,447	29,009
r^2	0,8749	0,9065	0,6924	0,9447	0,7993	0,6072
RMS	0,0356	0,0302	0,0024	0,1833	0,0556	0,0069
<i>Tipo IV</i>						
k2	0,909	3,186	3,474	3,497	3,717	0,036
q_e calculado	-0,817	9,699	37,344	76,749	121,658	-852,533
r^2	0,4064	0,6840	0,7347	0,5248	0,5174	0,0059
RMS	0,1575	0,0494	0,2817	0,4146	0,4597	4,0020
<i>Tipo V</i>						
k2	0,458	0,030	0,013	0,015	0,013	0,008
q_e calculado	3,742	4,381	8,835	19,578	26,891	18,331
r^2	0,9995	0,9584	0,9809	0,9985	0,9977	0,8762
RMS	0,0212	0,0411	0,0256	0,0112	0,0038	0,0370
<i>Elovich</i>						
α	32,566	30,946	22,607	13,691	45,449	125,001
β	2,494	1,128	0,637	0,342	0,275	0,355
r^2	0,8786	0,8636	0,9569	0,9558	0,9314	0,4146

*Valores destacados não estão representados na Figura 30

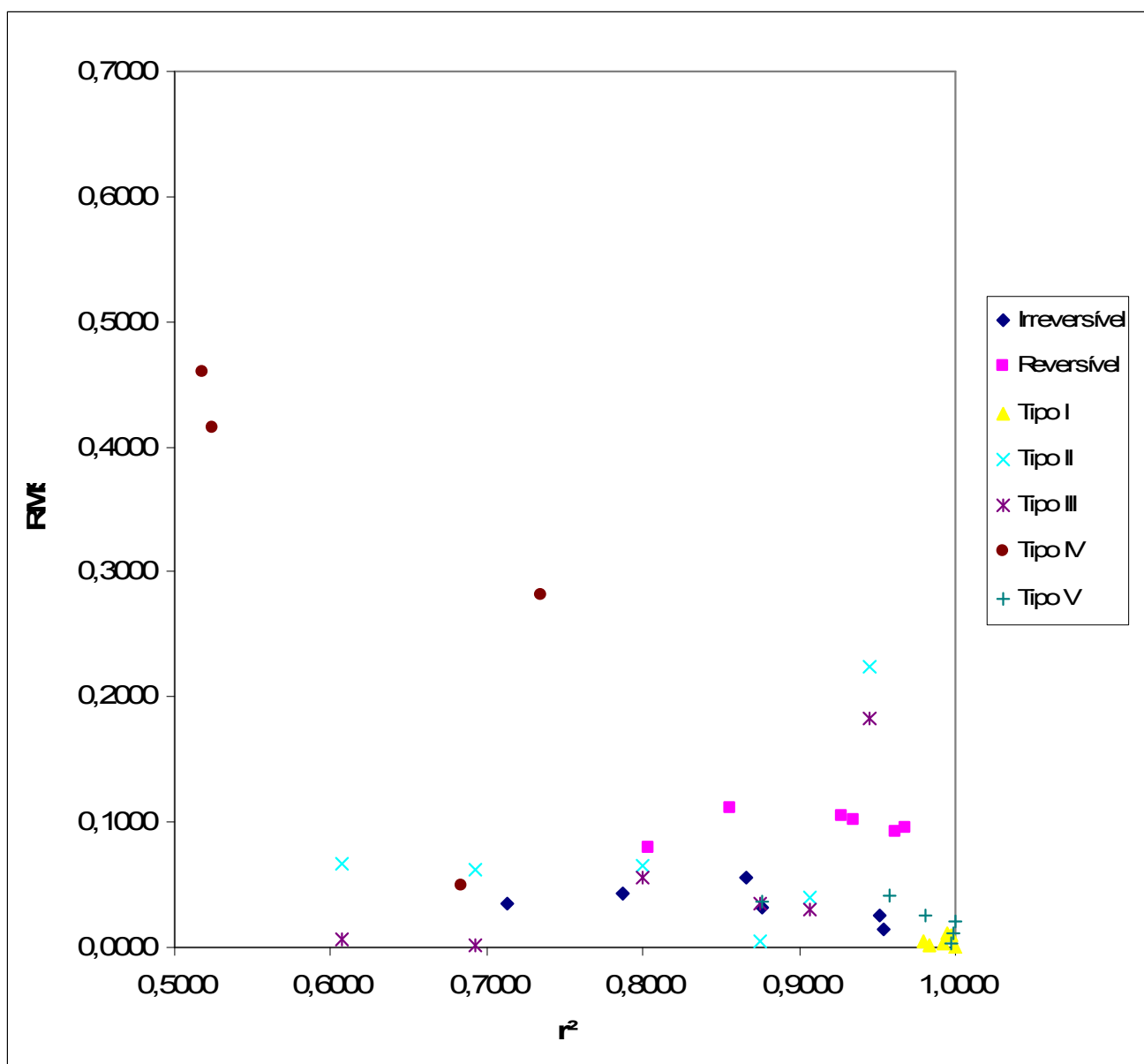


Figura 30: Dispersão dos valores de ajustes dos modelos aplicados aos dados experimentais de remoção de AME, em soluções de distintas concentrações a 40°C.

Tabela 18: Resultados de parâmetros e ajuste de modelos de estudo cinético a 50°C

Modelo cinético	Concentração inicial de AM (mg/L)					
	50ppm	100ppm	200ppm	300ppm	400ppm	500ppm
Q_e experimental	2,223	4,824	15,649	36,323	106,807	155,506
<i>1a Ordem</i>						
<i>Irreversível</i>						
K_1 (h^{-1})	0,117	0,184	0,117	0,125	0,078	0,076
q_e calculado	1,400	3,420	7,751	12,049	19,992	22,034
r^2	0,6408	0,8958	0,8700	0,9487	0,9538	0,9680
RMS	0,0622	0,0543	0,0472	0,0254	0,0218	0,0158
<i>Reversível</i>						
k	1,1E-01	1,0E-01	6,1E-02	3,4E-02	6,9E-02	7,1E-02
q_e calculado	0,241	0,501	0,953	1,226	7,403	11,025
r^2	0,5827	0,9652	0,9141	0,9086	0,9735	0,9739
RMS	0,1027	0,1028	0,1032	0,1024	0,0780	0,0634
<i>Pseudo 2a ordem</i>						
<i>Tipo I</i>						
k2	1,035	0,261	0,107	0,035	0,023	0,017
q_e calculado	2,999	6,639	12,685	14,892	20,722	21,154
r^2	0,9997	0,9994	0,9987	0,9938	0,9856	0,9806
RMS	0,0064	0,0009	0,0065	0,0051	0,0185	0,0196
<i>Tipo II</i>						
k2	1,898	1,031	0,532	0,646	0,701	0,107
q_e calculado	2,591	5,199	9,342	6,625	8,821	11,410
r^2	0,9417	0,8948	0,8486	0,6053	0,4538	0,9798
RMS	0,0232	0,0279	0,0383	0,0720	0,0807	0,0695
<i>Tipo III</i>						
k2	1,697	0,842	0,387	0,185	0,115	0,098
q_e calculado	2,659	5,443	10,084	9,630	14,666	11,816
r^2	0,9417	0,8948	0,8486	0,6053	0,4538	0,9798
RMS	0,0206	0,0233	0,0315	0,0479	0,0513	0,0675
<i>Tipo IV</i>						
k2	1,244	1,739	2,369	1,278	1,246	1,363
q_e calculado	4,149	12,049	36,273	92,742	148,161	208,420
r^2	0,8630	0,7929	0,7615	0,5387	0,4804	0,5624
RMS	0,0379	0,1001	0,2115	0,6176	0,6196	0,8894
<i>Tipo V</i>						
k2	0,108	0,179	0,022	0,017	0,004	0,003
q_e calculado	1,070	7,625	8,705	14,968	21,366	23,574
r^2	0,6646	0,9986	0,9927	0,9977	0,9819	0,9830
RMS	0,0737	0,0155	0,0393	0,0046	0,0157	0,0091
<i>Elovich</i>						
α	78,009	118,263	137,339	26,082	41,181	23,728
β	2,853	1,304	0,648	0,457	0,353	0,315
r^2	0,9383	0,9863	0,9793	0,9395	0,9126	0,9509

*Valores destacados não estão representados na

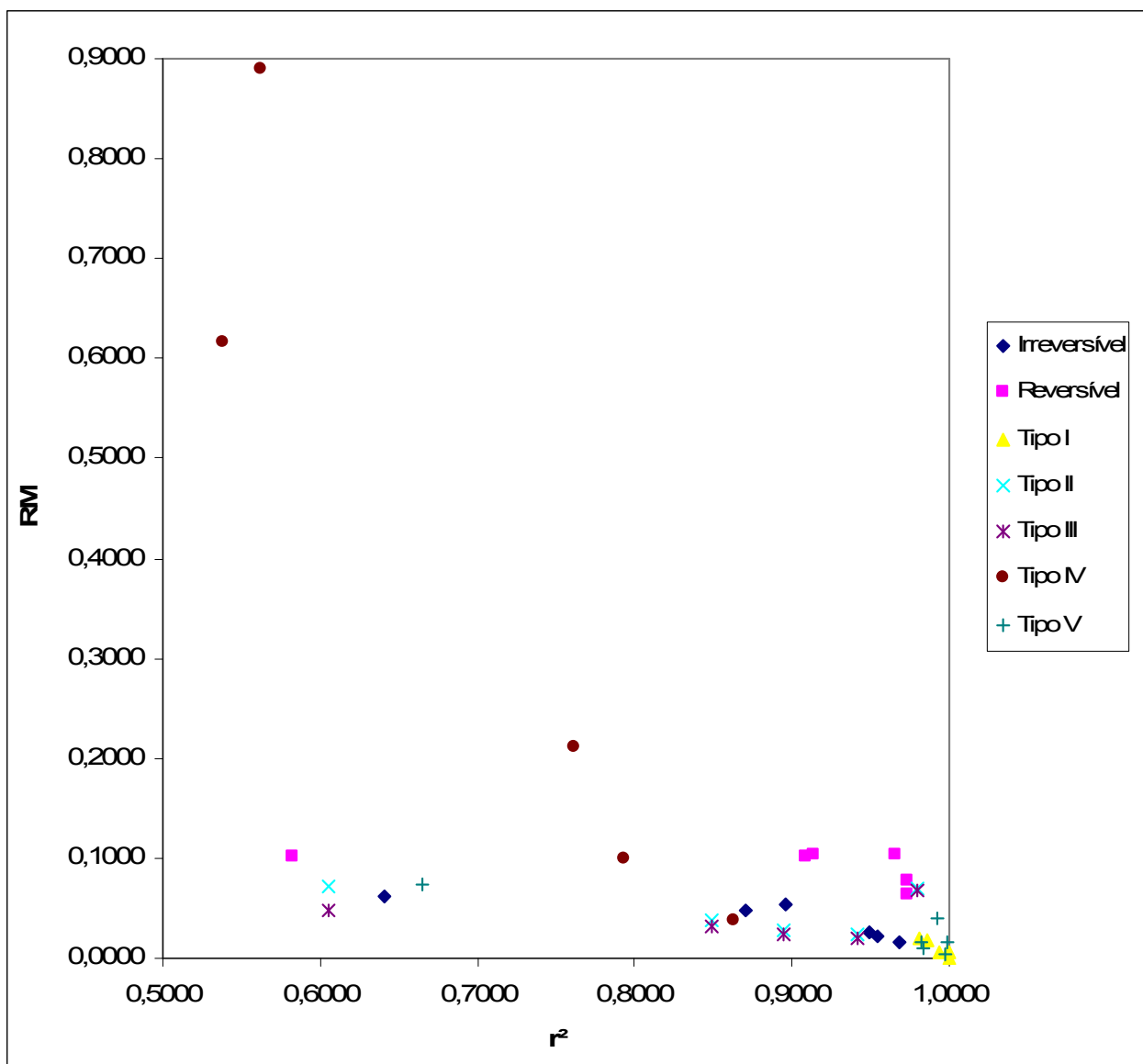


Figura 31: Dispersão dos valores de ajustes dos modelos aplicados aos dados experimentais de remoção de AME, em soluções de distintas concentrações a 50°C.

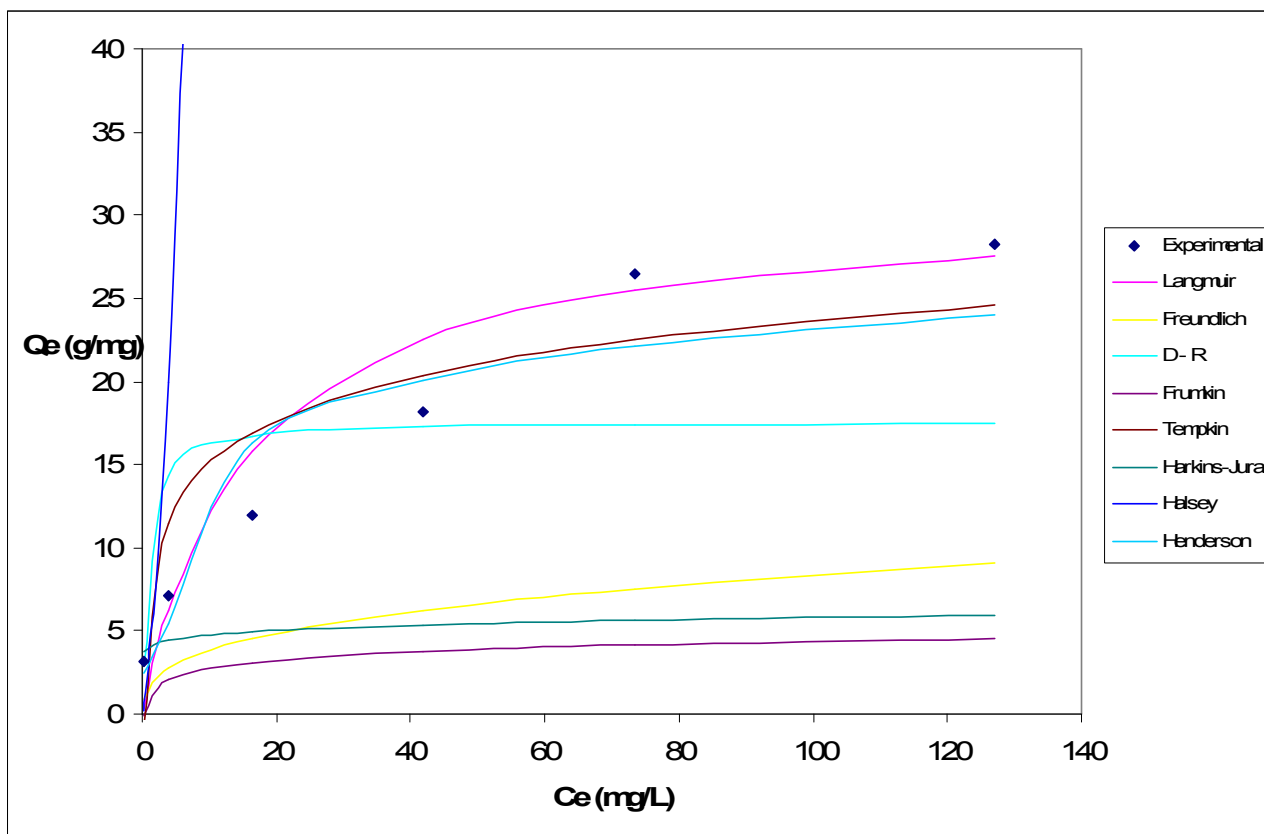


Figura 32: Dados experimentais de adsorção de AM e curvas propostas pelos modelos de ajuste a $T=40^\circ\text{C}$

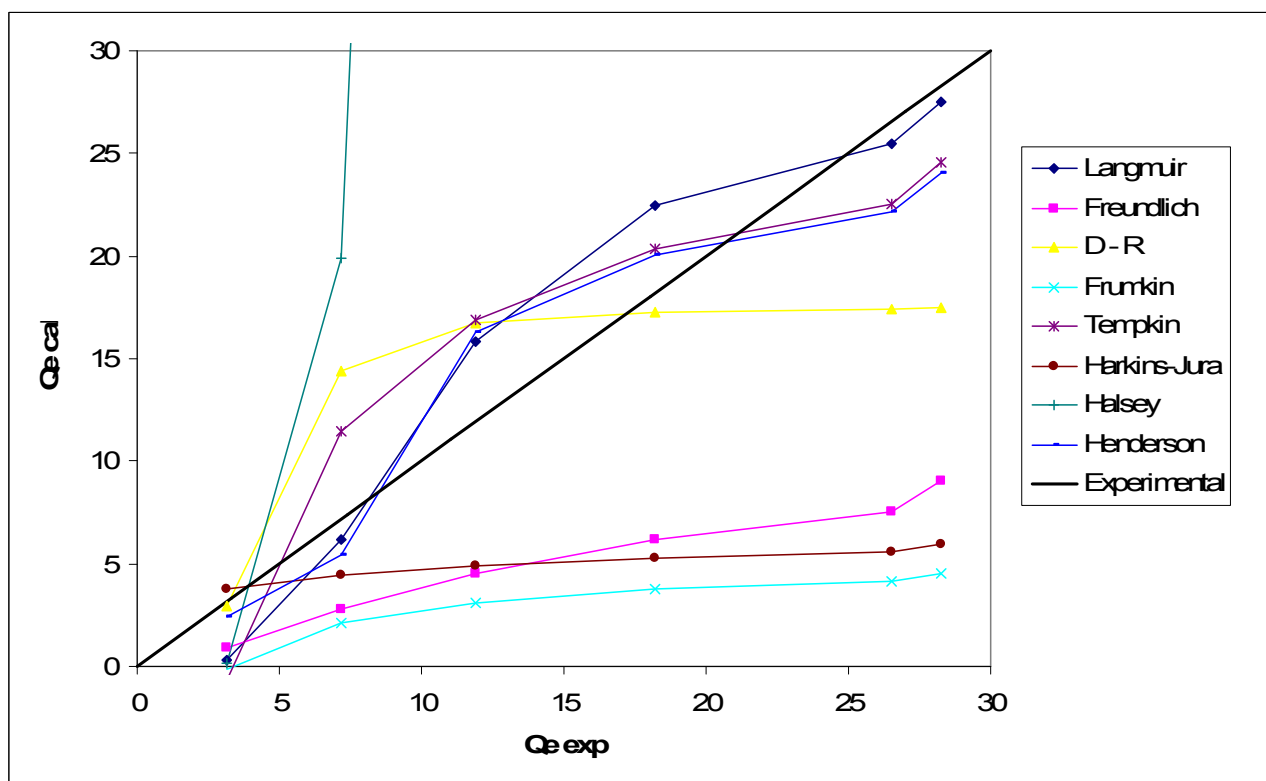


Figura 33: Ajuste dos modelos aos dados experimentais à 40°C

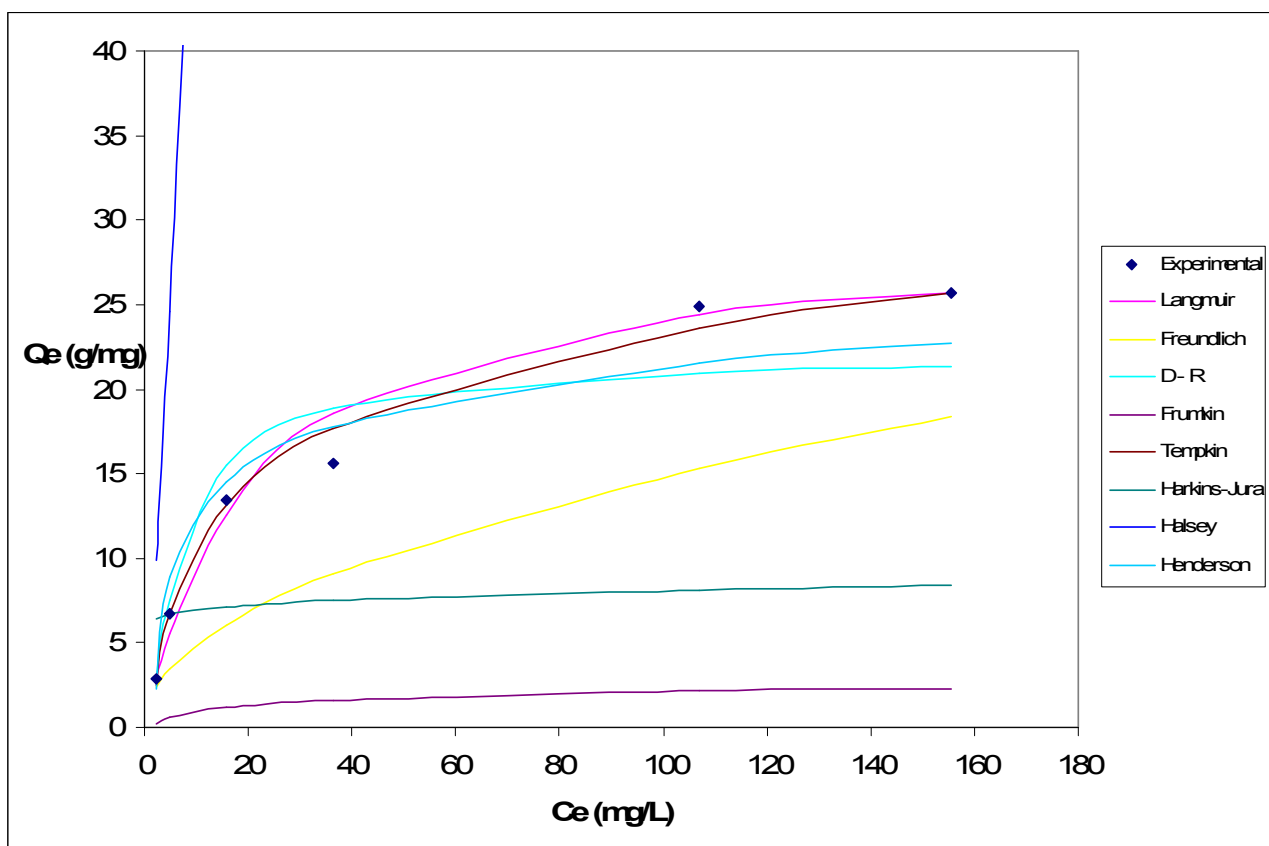


Figura 34: Dados experimentais de adsorção de AM e curvas propostas pelos modelos de ajuste a $T=50^\circ\text{C}$

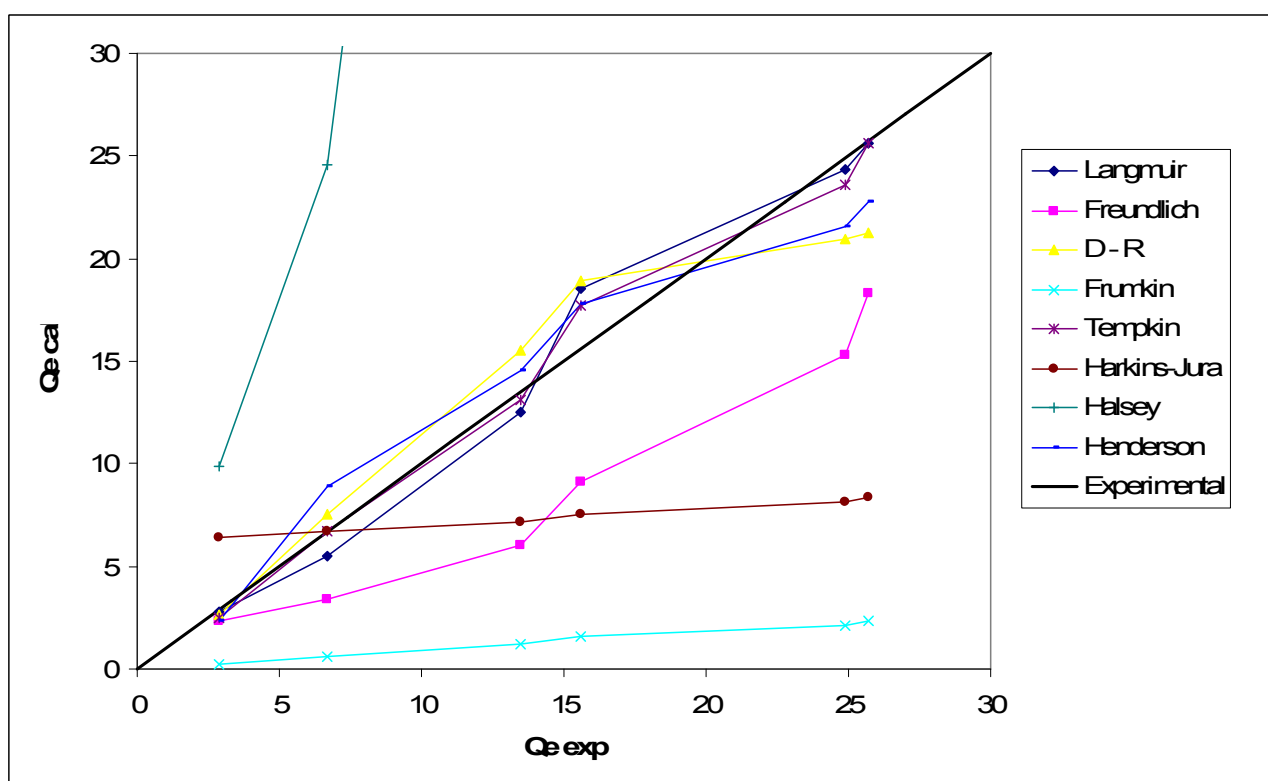


Figura 35: Ajuste dos modelos aos dados experimentais à 50°C

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKSU, Z., TATH, A.Í., TUNÇ, Ö., A comparative adsorption/biosorption of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, *Chem. Eng. Journal* 142, 23-39, 2008.
- ALVES, R. W. Extração de Corantes de Urucum por Processos Adsorptivos utilizando Argilas Comerciais e Coloidal Gas Aphrons. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina., 173p. Tese de Doutorado. 2005.
- ALVES, T. M. ; OLIVEIRA, LEANDRO S.; FRANCA, A. S. Remoção de azul de metileno de efluentes líquidos utilizando cascas de café como biosorvente. *Caderno de Resumos do VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica*, v. 1. p. 267, 2007.
- ANIA, C.O; PARRA, J.B; PIS, J.J, Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal, *Fuel Processing Technology*, 77-78, 337-343, 2002.
- ARAÚJO, F.A.D., Processo de clarificação de caldo de cana pelo método de bicarbonatação, *Revista de Ciências e Tecnologia*, Ano 1, nº 1, 2007.
- ARSLANOGLU, F.N., KAR, F., ARSLAN, N., Adsorption of dark coloured compounds from peach pulp by using powdered-activated carbon, *Journal of Food Eng.* 71, 156-163, 2005.
- ASSENHAIMER, C. Purificação de Águas Contendo Íons Sulfato Usando Resíduos do Processamento do Camarão. XIX Prêmio Jovem Cientista – 2003
- BANSAL, R.C. and GOYAL, M. *Activated Carbon Adsorption*, Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
- BARROS.A.R.B, Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, 89p, 2001.
- BARTON.S.S; EVANS.B.J.M; HALLIOP.E; MACDONALD.F. A J, Acidic and basic sites on the surface of porous carbon, *Carbon* 35, 1361-1366, 1997.
- BERTELI, M. N.; MARSAIOLI, A. (2005). Estudo comparativo de processos de secagens de sólidos granulados com e sem assistência de microondas. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, SP, 87p.
- BOEHM.P.H, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks on other carbons, *Carbon* 32, 759-769, 1994.
- BOEHM.H.P, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon* 40, 145-149, 2002.
- BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. *Dissertação de mestrado* - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.
- BOSI, A., *História concisa da literatura brasileira*, Ed. Cultrix, 43ed, 528p, 2006
- BOURKE, J., MANLEY-HARRIS, M., FUSHIMI, C., DOWAKI, K., NUNOURA, T. AND ANTAL, M.J., JR. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 5954-5967, 2007.
- BRANDÃO, P. C. Avaliação do Uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes. Uberlândia: Faculdade de Engenharia Química da UFU, 2006. 160p. *Dissertação Mestrado em Engenharia Química*.

BUENO, W.A., DEGRÈVE, L.; Manual de Laboratório de Físico-Química, McGraw-Hill, São Paulo, 1980. Experimento 46, p. 231-233. Disponível em <www.ufsm.br/juca/adsorcao.pdf> acesso em 26/11/2006.

Cadernos NAE / Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República – no. 2, Brasília: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, 2004.

CAMARGO, J. R., GODOY JR, E. and EBINUMA, C. D. An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates. J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng. vol. 27, no. 3, pp. 243-247, 2005.

CAMPOS, M. S. (1986). Influência da energia de microondas na qualidade tecnológica do trigo. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, UNICAMP, Campinas, SP, 120 p.

CAMPOS, P. R. F.; Ativação de Carvão em Reator de Leito Fluidizado. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, p. 33, 1996.

CARVALHO, F.A.C., O Livro Negro do Açúcar, Rio de Janeiro, 2006.

CASTILLA.M.C. Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

CASTILLA.M.C; RAMÓN.L.V.M; MARIN.C.F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, Carbon 38, 1995-2001, 2000.

CHENG, D.K., *Field and wave electromagnetics*. Reading, MA: Addison-Wesley Publishing Company (1992).

CHEVANCE, M.; ADRIAN, J. (1992). Les consequences nutritionnelles des traitements par micro-ondes. Méd.et Nut. T. XXVIII, nº6.

CHINGOMBE, P.; et al. Surface modification and characterization of a coalbased activated carbon. Carbon, v. 43, p. 3132-3143, 2005.

CIOLA, R.; Fundamentos da Catálise. Editora da USP: Moderna 1, p. 377, 1981.

CLAUDINO. A, Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COUTINHO.B.M.F; GOMES.S.A; TEIXEIRA.G.V, Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno, Química Nova, vol 24, nº 6, 808-818, 2001.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, Bioresource Technology, 97, 1061-1085, 2006.

CRINI, G., BADOT, P-M., Application Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, Prog. Polym. Sci., 33, 399-447, 2008

CRUSCIOL, C.A.C., COTTICA, R.L., LIMA, E.D.V., ANDREOTTI, M., MORO, E., MARCON, E. Persistência de palhada e liberação de nutrientes do nabo forrageiro no plantio direto. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, v.40, n.2, p.161-168, 2005.

CUSSLER, E. L. Diffusion: mass transfer in fluid systems. 2nd. ed. Cambridge; New York: Cambridge University, 1997, 580p.

DALLAGO, R. M., SMANIOTTO, A., OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso Oliveira. Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões II e Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras. Setembro, 2005.

Department of Agriculture and Food, Biodiesel, *Research and Development Overview*, Government of Western Austrália, Austrália, 2006.

DI BERNARDO, L. Métodos e técnicas de tratamento de água - 2 V. ABES, 1566 p. 2 Ed, 2005.

DIAS, J.M., ALVIM-FERRAZ, M.C.M., ALMEIDA, M.F., RIVERA-UTRILLA, J. AND SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *Journal of Environmental Management*, 85, 833–846, 2007.

DÍAZ, L.; HUESCA, R. H.; ARMENTA, A. G.; Characterization of the Micro porous Structure of Activated Carbons through Different Approaches. *Industrial & Engineering Chemistry* 38, p. 1396, 1999.

DIBBEN, D. (2001). Eletromagnetics: Fundamental aspects and numerical modeling. In: DATTA, A. & ANANTHESWARAN, R. C. (Ed), *Handbook of microwave technology for food applications*, Marcel Dekker Inc., Nova York, 511p.

DIZGE, N. *et al.*, Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewaitit cation-exchange resin, *J. Hazard. Mater.*, doi:10.1016/jhazmat.2009.01.073, 2009.

DO, D.D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics, *Series on Chem. Engineering*, v.2, p. 916, 1998.

DUFTY, Willian, *Refined Sugar, The Sweetest Poison of all, Sugar Blues*, Warner Books, USA, 1975.

ENGELDER, D.; BUFFLER, C. (1991). Measuring dielectric properties of food products at microwave frequencies. *Microwave World*, v.12, 2, p.6-15.

FADINI, A. L. (1998). Comparação da eficiência do processo convencional de torração do cacau. frente ao processo por microondas. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, SP, 122p.

FÁVERE, V. T. Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina quitosana e pelas quitosanas modificadas. Florianópolis: Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina, 1994. 153 p. (Tese, Doutorado em Química).

FERNANDES, R. Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. Dissertação de Mestrado.

FIGARO, S., LOUISY-LOUIS, S., EHRHARDT, J-J., OUENSANGA, A., GASPARD, S., Adsorption studies of recalcitrant compounds of molasses spentwash on activated carbons, *Water Research*, 40, 3456-3466, 2006.

FIGUEIREDO.L.M.J; PEREIRA.R.F.M; FREITAS.M.M; ÒRFÃO.M.J.J, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon* 37, 1379-1389, 1999.

FOUST.S.A; WENZEL.A; CLUMP.W.C; MAUS.L; ANDERSEM.B.L, *Princípios das Operações Unitárias*, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; FERREIRA, M. E. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination*, 2008.

FRANCA, A.S., OLIVEIRA, L.S., NUNES, A.A., ALVES, C.O., Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents, *Biosource Technology*, 2009, em revisão.

GARG, U., KAUR, M.P., GARG, V.K., SUD, D., Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *J. Hazard. Mater.* 140, 60-68, 2008.

GARG, U., KAUR, M.P., JAWA, G.K., SUD, D., GARG, V.K., Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials* 154 (1–3), 1149–1157, 2008.

GOLDEMBERG, J., The Challenge of Biofuels. *Biotechnol Biofuels*, 1, 1, 2008.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press 2, p. 40-48, London, 1982.

GÜRSES, A., KARACA, S., DOGAR, Ç., BAYRAK, R., AÇIKYILDIZ, M. AND YALÇIN, M., Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption, *J. Colloid and Interface Science*, 269, 310-314, 2004.

HAMDAOUIA, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 381–394, 2007.

HAQUE, K. E. Microwave energy for mineral treatment processes - a brief review. *International Journal of Mineral Processing*, n.57, p.1-24, 1999

HERNANDEZ-RAMIREZ, O. e HOLMES, S. M. Novel and modified materials for wastewater treatment applications. *Journal of Materials Chemistry*, v.18, n.24, p.2751–2761, 2008.

HIRATA, M.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; MATSUMOTO, K.; KABAYAMA, M.; TAMURA, T.; TANADA, S. Adsorption of Dyes onto Carbonaceous Materials Produced from Coffee Grounds by Microwave Treatment. *Journal of Colloid and Interface Science, Japan*, n. 254, p.17-22, 2002.

HM GOVERNMENT, Meeting the Energy Challenge: A White Paper on Energy, Department of Trade and Industry, London, 2007.

HO, Y.S. & MCKAY, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Eng Journal*, 70, 115-124, 1998.

HO, Y.S. & MCKAY, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.* 34(3), 735-42, 2000.

HOMEM, E. M. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 112 p. Tese (Mestrado).

ICUMSA. International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. Berlim, 750 p, 2004.

IOANNIDOU, O. e ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.11, n.9, p. 1966-2005, 2007

ISHIZAKI, C; MARTI, I., Surface oxide structures on a commercial activated carbon, *Carbon* 19, n° 06, pág 409-412, 1981.

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponível em <www.iupac.org>. Acesso em 6 de fevereiro de 2007.

- JONES, P.L. (1986). High frequency dielectric heating in paper making. *Drying Technology*, v.4, 2, p.103-107.
- JUNG.W.M; AHN.H.K; LEE.Y; KIM.P.K; RHEE.S.J; PARK.T.J; PAENG.J.K, Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC), *Microchemical Journal* 70, 123-131, 2001.
- KARAGÖZ, S., TAY, T., UUCAR, S., ERDEM, M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology*, v.99, n.14, p.6214-6222, 2008.
- KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology* v. 98, p. 14–21, 2007.
- KEANE, M. A., The Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution Using Y Zeolite Ion Exchangers, *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Eng. Aspects*, v. 138, p. 11-20, 1998.
- KHRAISHEH, M.A.M.; COOPER, T.J.R. & MAGEE, T.R.A., (1997a). Microwave air drying. Fundamental considerations and assumptions for the simplified thermal calculations of volumetric absorption. *Journal of Food Engineering*, v. 33, p. 207-219.
- KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B., eds.; *Introduction to Microwave Sample Preparation*, ACS: Washington, 1988
- KUMAR, K.V., Linear and non-linear regression analyses for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon, *J. Hazard Mater.* B137, 1538-1544, 2006a.
- KUMAR, K.V., SIVANESAN, S., Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis, *Process Biochemistry*, 41, 1198-1202, 2006b.
- KUMAR, K.V., SIVANESAN, S., RAMAMURTHI, V., Adsorption of malachite green onto *Pithophora sp.*, a fresh algae: Equilibrium and kinetic modeling, *Process Biochemistry*, 40, 2865-2872, 2005.
- LATINI, A. A. F. Produção de adsorvente a partir de resíduo do processamento de café solúvel visando a adsorção de aminoácidos em solução. Proposta de Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFMG, 2006.
- LAUFENBERG, G. Transformation of vegetable waste into added products: (A) the upgrading concept, (B) practical implementations. *Biosource Thecnology*, 87, p. 167-198, 2003.
- LÁZARO, D.A., MANSUR, M.B., FRANCA, A.S., OLIVEIRA, L.S., ROCHA, S.D.F., Performance of cold-pressed cake from *Raphanus sativus* (L. Var.) oilseed, a solid residue from biodiesel production, as adsorbents for basics dyes, *IJCE* 1(2-3) 289-302, 2008.
- LE.PAGE.J; COSYNS. J; COURTY. P, et al, *Applied heterogeneous catalysis – design, manufacture, use of solid catalysis*, Paris; Editions Technip, 1987.
- LETTERMAN, R.D. *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, v.1, 1999.
- LOPES, C. H.; BORGES, M. T. M. R. Produção de açúcar mascavo, rapadura e melado de cana. CNA, SEBRAE, SENAR: Capacitação Tecnológica para a CADEIA Agroindustrial. Rio Grande do Sul.1998, 44 p.
- LOPES-RAMON. M.V; STOECKLI.F; CASTILLA_MORENO.C; MARIN_CARRASCO. F, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon* 37, 1215-1221, 1999.

MACHADO, M.F., BARROS, A.P.B., BRASIL, A.N., OLIVEIRA, L.S., NUNES, D.L., Produção de biodiesel a partir de óleo de crambe (*Crambe abyssinica*), utilizando álcool etílico, 5º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel - Anais, UFLA, Lavras/MG, 2008.

MACHADO, M.F., BRASIL, A.L., OLIVEIRA, L.S., NUNES, D.L., Estudo do crambe (*Crambe abyssinica*) como fonte de óleo para a produção de biodiesel, 2º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel – Anais, Brasília/DF, 2007.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. *Chemical Engineering and Processing*, v. 46, p. 1020–1029, 2007.

MANE, V. S.; MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, v. 84, p. 390–400, 2007.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, *Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011*, Brasília/DF, 2005

MARSAIOLI, Jr. A., (1991). Desenvolvimento da tecnologia de aplicação de microondas em secador cilíndrico-rotativo combinado com ar quente para produtos granulados. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, SP, 197 p.

MARSAIOLI, Jr. A., (2001). Tecnologia das microondas no processamento de alimentos. Apostila de aula da disciplina TP 331. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, SP, 249p.

MASEL, R. Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces. Wiley Series in Chemical Engineering. 1 Ed. 1996.

MASKAN, M. Drying, shrinkage and rehydration characteristics of kiwifruits during

MDIC, Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio, *O futuro da indústria: biodiesel: coletânea de artigos / coordenadores José Rincon Ferreira, Carlos Manuel Pedroso Neves Cristo*, Brasília : MDIC-STI/IEL, 2006.

MELLO, D. F., FRANZOLIN, R., FERNANDES, L. B., FRANCO V. M., ALVES, T. C., Avaliação do resíduo de nabo forrageiro extraído da produção de biodiesel como suplemento para bovinos de corte em pastagens. *Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal*, v.9, n.1, p. 45-56, 2008.

MENÉNDEZ, J. A. et al. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon*, v. 33, p. 1655-1657. 1995.

METAXAS, C., MEREDITH, R. J. *Industrial microwave heating*. London: Peter Peregrinus, 1983. 357p.

MOHANTY, K.; JHA, M.; MEIKAP, B. C.; BISWAS, M.N. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Terminalia Arjuna Nut with Zinc Chloride Activation for the Removal of Phenol from Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, n. 11, 2005.

MOLINA-SABIO, M., RODRIGUÉZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* p.15-25. 2004 .

MORENO, R. M., ALBUQUERQUE JUNIOR E.C., FRANCO, T. T. Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno Departamento de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005.

MUDGETT, R. E. (1986). Microwave properties and heating characteristics of foods. *Food Technology*, v. 40, n. 6, p. 84-93.

- MULIGGWE, S. E. E KASEVA, M. E. *Assessmant of industrial solid state wast management and resource recovery pratices in Tanzania*. Resources, conservation and recycling, 47, p. 260-267, 2006.
- MUSSATTO, S. I., ROBERTO, I. C. Evaluation of different kinds of activated charcoal used for rice straw hydrolysate detoxification for xylitol production. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, vol. 24, no. 1, p. 94-100. 2004. Available from: <<http://www.scielo.br/>>.
- NCDEX, National Commodity & Derivatives Exchange Limited, SUGAR, Futures Contracts, India, 2006.
- NOGUEIRA, A.M.P. *et al.*, Clarificação de caldo de cana por Micro e Ultra Filtração, *Braz. J. Food Technol.*, Campinas, v. 10, nº 1, 2007.
- NUNES, A. A., Franca, A. S., Oliveira, L .S. Activated carbons from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues. *Bioresource Technology.*, (100) 1786-1792, 2009.
- OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. ; ALVES, T.M.; ROCHA, S.D.F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 507-512, 2008a.
- OLIVEIRA, L.S., FRANÇA, A.S. Low-cost adsorbents from agri-food wastes. in: GRECO, L. V., BRUNO, M. N. *Food Science and Technology: New Research*. New York: Nova Publishers. 2008b.
- OLIVEIRA, M.E.C.; FRANCA, A.S. Microwave heating of foodstuffs. *Journal of Food Engineering* 53 (2002) 347–359
- OLIVEIRA, W.E.; FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S.; ROCHA, S.D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 152, p. 1073-1081, 2008.
- OMRI: ORGANIC MATERIALS REVIEW INSTITUTE, Activate Carbon. Processing. Disponível em: http://www.omri.org%2fac_processing.pdf. Acesso em 27 /03/2008.
- PARKS G. A. Adsorption in Marine Evironment. In: SKIRROW, G. e RILEY J. P., ed. *Chemical Oceanography*. 2 ed. New York, Academic Press, v. 1, 1995.
- PAYNE, J.H., *Unit Operations in Cane Sugar Production*, Elsevier Science Ltd, Aloha, USA, 1982.
- PEREIRA FILHO, E. R. *Sistemas mecanizados acoplados a forno de microondas para a mineralização em linha de amostras de interesse slimentício: determinação de ferro e cobalto*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas,1999. (Dissertação de Mestrado).
- PEREIRA, N. R. (2007). Estudo da aplicação de microondas na secagem de bananas tratadas osmoticamente. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, SP, 188p.
- PERUCH.B.M.G, Adsorção de corantes Têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 1997.
- PERUZZO, L.C., Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. 80p. Tese de Mestrado.
- POLLARD, S. J. T.; FOWLER, G. D.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R. Low-cost Adsorbents for Waste and Wastewater Treatment: a review, *Sci. Total Environ.*, v. 116, p. 31-52, 1992.
- PONNE, C. T. & BARTELS, P. V. (1995). Interaction of electromagnetic energy with biological material – relation to food processing. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 45, n. 4, p. 591-607.

- PRATI, P., MORETTI, R.H., CARDELLO, H.M.A.B., Elaboração de bebida composta por mistura de garapa parcialmente clarificada-estabilizada e sucos de frutas ácidas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas 25(1), 147-152, 2005.
- PRESETYA, H., DATTA, A., *Batch microwave heating of liquids: an experimental study*, *Journal of Microwave Power and Energy*, 26 (4), 215-226 (1991).
- PRESHECK, P.S., ATWELL, W.A., KRAWJECKI, M.M. AND ANDERSON, G.R., *Microwave food products and method of their manufacture*, US patent 4988841, US Patent and Trademark Office, Alexandria, VA (1991a).
- PRESHECK, P.S., ATWELL, W.A., KRAWJECKI, M.M. AND ANDERSON, G.R., *Microwave food products and method of their manufacture*, US patent 5008507, US Patent and Trademark Office, Alexandria, VA (1991b).
- PRESHECK, P.S., ATWELL, W.A., KRAWJECKI, M.M. AND ANDERSON, G.R., *Microwave food products and method of their manufacture and heating*, US patent 5140121, US Patent and Trademark Office, Alexandria, VA (1992).
- RBTB, Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel, I Congresso da RBTB, Anais Vol. I e II, Brasília, 2006.
- RBTB, Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel, II Congresso da RBTB, Anais, Brasília, 2007.
- REMMEN, H. H. J.; PONNE, C. T.; NIJHUIS, H. H.; BARTELS, P. V. & KERKHOF, P. J. A. M. (1996). Microwave heating distribution in slabs, spheres and cylinders with relation to food processing. *Journal of Food Science*, v. 61, n. 6, p. 1105-1113.
- RENGARAJ, S., MOON, S.H., Kinetic of adsorption os Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. *Water Res.*, 36, 1783-1793, 2002.
- RODRIGUES_REINOSO.F; SÀBIO_MOLINA.M, Textural and chemical characterization of carbons microporous, *Advances in colloid and interface Science*, 76-77, 271-294, 1998.
- ROMÃO, C. C., SALVADOR, L., LOPES, T. A., BARROS, R. M., CONEGLIAN, C. M. R., BRITO, N. N., SOBRINHO, G. D., TONSO, S., PELEGRINI, R. Tratamento de efluentes da indústria de curtume. III Fórum de Estudos Contábeis, Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET,UNICAMP), p.9. Campinas, 2003.
- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. New York: Wiley, 1984.
- RYYNÄNEN, S.; RISMAN, P. O. & OHLSSON, T. (2004) Hamburguer composition and microwave heating uniformity. *Journal of Food Science: Food Engineering and Physical Properties*, v. 69, n. 7, p. 187-196.
- SACHAROW, S.; SHIFMANN, R. (1992). *Microwave packaging*. Pira International, UK, 155p.
- SALAME.I.I; BAANDORZ.J.T, *Role of surface Chemistry in adsorption of phenol on activated carbons*, *Journal of Colloids and Interface Science* 264, 307-312, 2003.
- SAVOVA, D., APAK, E., EKINCI, E., YARDIM, F., PETROVA, N., BUDINOVA, T., RAZVIGOROVA, M. and Minkova, V. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, *Biomass and Bioenergy*, 21, 133–142, 2001.
- SENISE, J.T., (1985). A utilização de rádio frequência e microondas na eletrônica industrial. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, v.8, 1, p.51-61.
- SEREDYCH, M., HULICOVA-JURCAKOVA, D., LU, G.Q., BANDOSZ, T.J., Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, *Carbon*, 46 (2008) 1475-1488.

- SILVA, F., Estudo da aplicação de energia de microondas na secagem da noz macadâmia (*Macadamia integrifolia* Maiden & Betch). Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, SP, 239p, 2005.
- SILVA, P.R.F., FREITAS, T.F.S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.38, n.3, p.843-851, mai-jun, 2008
- SIRCHOTE, O.; INNAJITARA, W.; CHUENCHOM, L. CHUNCHIT, D.; NAWEEKAN, K. Adsorption of iron (III) on actiated carbons obtained from bagasse, pericarp of rubber fruit and coconut shell. *Songklanadarin J. Sci. Technol.*, Thailand, v. 24, n. 2, p. 235-242, 2002.
- SOARES, A. G; Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, p. 15-25, Campinas, 2001.
- SOARES, M., Eletromagnetismo – espectro eletromagnético. Disponível em: <<http://www.mspc.eng.br/elemag/eletr6C.asp>>. Acesso em: 29 Ago 2007.
- SOUZA, O., SANTOS I., E. Aproveitamento de resíduos e subprodutos agropecuários pelos ruminantes. Disponível em <www.cpatc.embrapa.br/index.php/idpagina=artigos&artigo=914> Acesso em 30 de outubro de 2006.
- SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Elsevier Applied Science: Amsterdam, 278p, 1990.
- TAN, I.A.W., Hameed, B.H., Ahmad, A.L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v.127, n.(1-3), p. 111-119, 2007.
- TAVARES, C. R. G.; VEIT, M. J.; COSSICHA, E. S.; GOMES-DA-COSTA, S. M.; GONZALES, A. M. Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta. Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA, Rio de Janeiro – RJ, p.24 – 31, 2003.
- TEIXEIRA, L.M.R., Zampierom, S.L.M. Estudo da Biologia Floral e Entomofauna Associada ao Nabo Forrageiro (*Raphanus sativus*: Cruciferae): Resultados Prévios. *Revista Brasileira de Biotecnologias*, Porto Alegre, v.5, n.1, p. 135-137, jul. 2007.
- THOSTENSON, E. T. & CHOU, T. –W., 1999. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites, Part A: Applied science and manufacturing*, v. 30, p. 1055-1071.
- TOLES.A.C; MARSHALL.E.W; JOHNS.M.M, Surface functional groups on acidactivated nutshell carbons, *Carbon* 37, 1207-1214, 1999.
- TSAI, W.; et al. Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth. *Bioresource Technology*, v. 96, pp. 657-663. 2005.
- TSAI, W.T., CHANG, C.Y., WANG, S.Y., CHANG, C.F., CHIEN, S.F. AND SUN, H.F., Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob, *Resources, Conservation and Recycling*, 32, 43-53, 2001.
- UDDIN, M.T., ISLAM, M.A., MAHMUD, S., RUKANUZZAMAN, M., Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *J. Hazard. Mater.* 164, 53-60, 2009.
- UNGAN, A., ZHANG Q., JACKSON, T.H., *Numerical modeling of microwave induced natural convection*, *Int. Journal of Heat and Mass Transfer*, 43, 2141-2154 (2000).
- UNICA, União da Indústria de Cana-de-açúcar, Relatórios de produção anual, 2009. Disponível em <http://www.unica.com.br>
- VALDÉS, H., SÁNCHEZ-POLO, M., RIVERA-UTRILLA, J., ZAROR, C.A. Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon, *Langmuir* 18 p.2111-2116. 2002.

VENTURIM, J. B. *Gestão de resíduos orgânicos produzidos no meio rural: o caso do beneficiamento do café*. Florianópolis: Departamento de Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2002. 102 p. Tese de doutorado.

W.E. Oliveira, A.S. Franca, L.S. Oliveira, S.D. Rocha, Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 1073–1081.

WANG, Y., GAO, H., YEREDLA, R., XU, H., ABRECHT, M., Control of pertechnetate sorption on activated carbon by surface functional groups. *J. Colloid Interf. Sci.* 305, 209-217, 2007.

Wawrzkiwicz, M., Hubicki, Z., Kinetic studies of dyes sorption from aqueous solutions onto the strongly basic anion-exchanger Lewatit MonoPlus M-600, *Chemical Engineering Journal*, 150, 509-515, 2009.

WEBB, P. A.; ORR, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, p 24, 1997.

WIGMANS.T, Industrial Aspects of Production and use of Activated Carbons, *Carbon* 27, 1, 13-22, 1989.

WU, F.C., TSENG, R.L. & JUANG, R.S., Adsorption of dyes and humic acid from water using chitosan-encapsulated activated carbon, *Journal of Chem. Techn. And Biotechn.*, 77, 1269-1279, 2002.

YANG, H.M. AND GUNASEKARAN, S., *Temperature profiles in a cylindrical model food during pulsed microwave heating*. *Journal of Food Science*, 66, 998-1004 (2001).

YANG, H.W. ; GUNASEKARAN, S. Comparison of temperature distribution in model food cylinders based on Maxwell's equations and Lambert's law during pulsed microwave heating. *Journal of Food Engineering* 64 (2004) 445–453

YING, C.; et al. Review of modification on activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p.403-415, 2007.