

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE ENGENHARIAS
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA



Trabalho de Conclusão de Curso

**Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de
caroço de pêssogo no tratamento de efluente têxtil**

Kelly Kathleen Almeida Heylmann

Pelotas, 2015

KELLY KATHLEEN ALMEIDA HEYLMANN

Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssego no tratamento de efluente têxtil

Trabalho acadêmico apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenheiro Ambiental e Sanitarista.

Orientador: Prof. Dr. Robson Andreazza

Co-orientador: Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Júnior

Pelotas, 2015

Banca examinadora:

Prof. Dr. Robson Andreazza - Centro de Engenharias/UFPeI

Prof. Dr. Maurício Silveira Quadro - Centro de Engenharias/UFPeI

Prof. Dr. Tito Roberto S. C. Junior – Escola de Química e Alimentos/FURG

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por minha vida, família e amigos.

Aos meus pais, Ruymar e Rosilda, por existirem. Nada disso seria possível sem o apoio de vocês. Agradeço por todos os conselhos e ensinamentos. Somos todos uma única luz. Vocês são o meu maior incentivo; meu exemplo. Minha vida!

Aos meus irmãos e cunhadas, pelo companheirismo e amizade; em especial a minha irmã Stephanie por ser minha melhor amiga e me iluminar sempre.

Ao Bruno, por dividir esse planeta e tempo comigo.

Ao professor Robson, pela orientação, colaboração e incentivo.

Ao professor Tito, por toda ajuda, orientação e apoio na realização deste trabalho.

À professora Luciara Corrêa, pela dedicação, carinho e paciência.

A todos os professores que tive a oportunidade de conhecer durante a graduação, que contribuíram, e muito, para minha formação e por todo conhecimento compartilhado; em especial aos meus professores Maurício e Adriana.

A todos os meus amigos, que de algum modo, contribuíram em determinado momento com minha graduação; em especial às minhas amigas Mariana, Flávia, Gabriela, Rachel e ao meu amigo Weslei por serem meus companheiros em Pelotas. Agradeço também as minhas irmãs de coração Bruna, Marielli, Letícia, Jéssica, Alice e Kellen por toda torcida e apoio nesta reta final.

Aos colegas e amigos do laboratório, pela ajuda durante a realização deste trabalho; em especial ao doutorando Matheus Da Paz por toda paciência e colaboração.

MEU MUITO OBRIGADA!

RESUMO

HEYLMANN, Kelly Kathleen Almeida. **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssego no tratamento de efluente têxtil**. 2015. 74f. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Os efluentes têxteis quando não tratados adequadamente, podem causar graves impactos ambientais. Além disso, dentro do processo de industrialização do pêssego, o caroço é um problema ambiental, pois é de difícil degradação, permanecendo muitos anos no ambiente. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi caracterizar a produção de um carvão de caroço de pêssego e também avaliar a adsorção de corantes têxteis pelo carvão ativado de caroço de pêssego. A ativação do carvão foi realizada utilizando Cloreto de Zinco como agente oxidante. O carvão ativado foi então utilizado na adsorção de corantes, para posteriormente aplicação no tratamento de um efluente têxtil. Primeiramente realizou-se vários testes com diferentes temperaturas e tempos de carbonização do caroço para produção do carvão ativado para os corantes Preto Reativo 5 (PR5) e Azul de Metileno (AM). De acordo com a metodologia de superfície de resposta, a melhor temperatura de produção apresentou-se acima de 700°C com um tempo de exposição de 10 minutos para os dois corantes. Deste carvão ativado, avaliou-se os dados de densidade, teor de umidade e cinzas, pH e rendimento. Também foram realizados ensaios cinéticos e de equilíbrio. Os dados foram ajustados a três modelos cinéticos. O Modelo de Pseudo-primeira Ordem apresentou o melhor ajuste ao corante PR5 enquanto que o Modelo de Pseudo-segunda Ordem demonstrou o melhor ajuste para o corante AM. O ensaio de equilíbrio foi ajustado a dois modelos de Isoterma e dos resultados obtidos, o Modelo de Isoterma de Freundlich apresentou o melhor ajuste para os dois corantes estudados. A capacidade máxima de adsorção obtida para o corante PR5 pelo carvão ativado foi 50,12 mg g⁻¹ de carvão ativado e para o corante AM foi de 73,18 mg g⁻¹ de carvão ativado. Desta forma, conclui-se que o caroço de pêssego pode ser utilizado como material precursor para a produção de carvão ativado e possui características adsorptivas eficientes para a remoção dos corantes estudados. O efluente proveniente de uma indústria têxtil foi tratado com o carvão ativado produzido no presente estudo. As medidas para determinação da eficiência foram realizadas em espectrofotômetro UV-Visível e demonstraram uma média de remoção superior a 62 % da cor presente no efluente bruto.

Palavras-chave: Carvão ativado; adsorção; corantes; efluente têxtil.

ABSTRACT

HEYLMANN, Kelly Kathleen Almeida. **Production and characterization of activated charcoal from peach kernel and its application in wastewater treatment.** 2015. 74f. Course Conclusion Paper (TCC). Graduation in Environmental and Sanitary Engineering. Federal University of Pelotas, Pelotas.

The textile effluents not properly treated can cause severe environmental negative impacts. Furthermore, in the peach manufacturing process, the peach core is an environmental problem because it is difficult to degradation and remains in the environment for many years. In this context, the aim of this study was to characterize the production of activated charcoal from the core of the peach and also assess the adsorption of textile dyes by this activated charcoal.. The activation of the charcoal was performed using zinc chloride as the oxidizing agent. The activated charcoal was then used in the adsorption of dyes for later application in the treatment of a textile effluent. First it was tested different temperatures and time courses of carbonization of the peach core for removal both two dyes, the Reactive Black 5 (PR5) and the Methylene Blue (AM). According to the response surface methodology, the best production temperature presented was at 700°C with 10 min exposure for the both dyes. It was evaluated the density, moisture content and ash, pH and yield of the different activated charcoal. Also, the kinetic and equilibrium assays were performed. The results were fit into three kinetic models. The Pseudo-first order model showed the best fit to the dye PR5 while Pseudo-second order model showed the best fit for the dye AM. Between the balance test with the two isotherm models, the isotherm model Freundlich presented the best fit for the studied dyes. The maximum adsorption capacity of the activated charcoal for dye PR5 was 50.12 mg g⁻¹ of activated charcoal and for the AM dye was 73.18 mg g⁻¹ of activated charcoal. In summary, the core of the peach can be used as precursor for activated charcoal production. The effluent from a textile industry was treated with activated charcoal produced in this study. The evaluation for determining the efficiency were done in UV-Visible Spectrophotometer and showed a 62 % removal of color present in the raw wastewater.

Key-words: Activated charcoal; adsorption; dyes; Textile effluent.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivo Geral	15
1.1.2 Objetivo Específico.....	16
2. REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 Produção de Pêssego	17
2.2 Persicultura no Município de Pelotas	17
2.3 Carvão Ativado.....	19
2.4 Produção de Carvão Ativado.....	20
2.4.1 Material Precursor	20
2.4.2 Processo de Carbonização	21
2.4.3 Processo de Ativação.....	21
2.5. Propriedades Físicas do Carvão Ativado	22
2.5.1 Porosidade	22
2.5.2 Química de Superfície	24
2.6. Cinética de Adsorção	27
2.6.1 Modelo Pseudo-primeira Ordem	27
2.6.2 Modelo Pseudo-segunda Ordem.....	28
2.6.3 Modelo de Elovich	28
2.7.Isoterma de Adsorção	29

2.7.1 Isoterma de Langmuir.....	30
2.7.2 Isoterma de Freundlich.....	31
2.8 Efluentes Industriais	32
2.9 Corantes.....	33
2.9.1 Corante Preto Reativo 5	35
2.9.2 Corante Azul de Metileno	36
3. METODOLOGIA.....	37
3.1 Produção do Carvão Ativado.....	38
3.1.1 Obtenção do material precursor	38
3.1.2 Preparação da matéria-prima.....	38
3.1.3 Processo de carbonização	38
3.1.4 Processo de ativação	39
3.2 Planejamento Experimental.....	39
3.3 Curva Analítica dos Corantes.....	40
3.4 Caracterização do carvão ativado	41
3.5 Teste de Adsorção	42
3.6 Cinética de Adsorção	43
3.7 Isoterma de Adsorção	43
3.8 Eficiência	43
3.9 Tratamento do Efluente Têxtil	44
3.10 Análise Estatística	44

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1. Caracterização do Carvão Ativado produzido	45
4.2. Cinética de Adsorção	50
4.3. Isoterma de Adsorção	53
4.4. Tratamento de Efluente	56
5. CONCLUSÃO.....	58
REFERÊNCIA	59
APÊNDICES.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Municípios da Região Sul do Rio Grande do Sul produtores de pêssego..	18
Figura 2. Principais grupos presentes na superfície do carvão ativado.	26
Figura 3. Estrutura molecular do corante Preto Reativo 5.....	35
Figura 4. Estrutura molecular do corante Azul de Metileno.....	36
Figura 5. Fluxograma das etapas de produção do carvão ativado.....	37
Figura 6. Curva analítica Preto Reativo 5 (PR5)	40
Figura 7. Curva analítica Azul de Metileno (AM)	40
Figura 8. Superfície de resposta do carvão ativado produzido sob diferentes temperaturas para remoção dos corantes PR5.....	45
Figura 9. Superfície de resposta do carvão ativado produzido sob diferentes temperaturas para remoção do corantes AM.....	46
Figura 10. Percentual de remoção dos corantes.....	49
Figura 11. Cinética de Adsorção do PR5.	51
Figura 12. .Cinética de Adsorção do AM.....	51
Figura 13. Isoterma de Adsorção do PR5... ..	54
Figura 14. Isoterma de Adsorção do AM.....	54
Figura 15. Espectro de absorção UV-Vísível do efluente têxtil	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Matriz do planejamento experimental.....	39
Tabela 2. Modelo cinéticos empregados na adsorção dos corantes.....	41
Tabela 3. Modelo de Isotermas utilizados na adsorção	42
Tabela 4. Propriedades físico-químicas dos diferentes materiais.....	47
Tabela 5. Parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção dos corantes	50
Tabela 6. Parâmetros de Isoterma de adsorção dos corantes pelo carvão ativado .	53

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

λ	Comprimento de onda
#	Mesh
AM	Azul de Metileno
CA	Carvão Ativado
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
FURG	Fundação Universidade Federal do Rio Grande
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NBR	Norma Brasileira Registrada
R^2	Fator de correlação
PR5	Preto Reativo 5
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SINDOCOPEL	Sindicato da Indústria de Doces e Conservas Alimentícias de Pelotas
UFPEL	Universidade Federal de Pelotas

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o crescimento exponencial da população mundial é responsável por uma alta pressão na indústria de alimentos, materiais e insumos (BRAGA, 2005). Dentre estas, a produção de alimentos apresenta-se como a de maior impacto ambiental na atualidade (GROFOVA, 2012; TSCHARNTKE, 2012) e como consequência, há um aumento na geração de resíduos e efluentes industriais para suprir a elevada demanda.

Sob este cenário, a produção de alimentos exerce um importante papel na economia brasileira, sendo fonte de renda e sustento para muitas famílias. Neste contexto, a produção de pêssego tem se destacado por se tratar de uma fruta com expressiva aceitação e comércio mundial (SCORZA, 2005). No Brasil, a produção de pêssego tem se expandido consideravelmente nos últimos anos, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor nacional (IBGE, 2013) responsável por cerca de 50% da produção brasileira (SEBRAE, 2007).

Segundo Oliveira (2008) a região do sul do Estado do Rio Grande do Sul, mais precisamente o Município de Pelotas, destaca-se na produção de pêssegos em conserva. Entretanto, durante o processo produtivo ocorre à geração de uma grande quantidade de resíduos, como caroços, que muitas vezes são descartados de forma inadequada no meio ambiente.

Todavia, se faz necessário à busca por alternativas sustentáveis de descarte ou utilização deste resíduo. De acordo com Cardoso (2011) nos últimos anos, houve um número considerável de estudos sobre materiais alternativos para a produção de carvão ativado a partir de resíduos agrícolas.

Mudanças recentes nos padrões de qualidade dos efluentes lançados nos corpos hídricos têm colocado em ênfase esta tecnologia. Deste modo, a procura por carvão ativado aumenta devido a sua grande utilidade no controle da poluição (SRICHAROENCHAikul et al., 2007). Como resultado, a utilização do carvão ativado se torna onerosa, entretanto possibilita o surgimento de estudos sobre materiais e métodos mais econômicos para a produção de carvão ativado.

Neste contexto, destaca-se a proposta da utilização do caroço de pêssego como matéria-prima para a obtenção de carvão ativado, pois desta forma, além de promover o aproveitamento de um resíduo sólido, este pode vir a se tornar uma excelente opção para o tratamento de efluentes. Neste sentido, os autores Akpa; Nmegbu (2014) consideram que o processamento dos resíduos para a produção de carvão ativado pode reduzir os problemas de eliminação e gestão destes, bem como diminuir posteriormente os custos de produção.

É importante ressaltar as vantagens de se usar um recurso natural como matéria-prima para fabricação de carvão ativado, pois além de se tratar de um recurso renovável também é economicamente viável (REZAEE et al., 2008). Com o crescente interesse em materiais de baixo custo que possam ser empregados como adsorventes para remoção de contaminantes, o carvão ativado tem se destacado nos processos de purificação, filtração, desodorização e separação (HAIMOUR; EMEISH, 2006). Entre as principais características que fazem do carvão ativado um bom adsorvente destaca-se sua grande área superficial, alta pureza, natureza micro porosa, elevada capacidade de adsorção e fácil disponibilidade (ARASTEH, 2010).

O carvão ativado apresenta-se como um adsorvente universal bastante difundido e com diversas aplicações. Entre os diferentes usos encontra-se o tratamento de água, clarificação de produtos, fabricação de bebidas, purificação de gases, refinaria de ouro, extração de metais, tratamentos de efluentes, usos medicinais além de aplicações analíticas laboratoriais (AKPA; NMEGBU 2014; SUDARYANTO, 2006).

No tratamento de efluentes, a adsorção com carvão ativado apresenta-se como um método eficiente e de baixo custo (AHMEDNA et al., 2000). A adsorção proporciona algumas vantagens sobre os métodos clássicos de tratamento de efluentes tais como baixa geração de resíduos, eficiente remoção de substâncias, simplicidade de operação, fácil recuperação de metais e a possibilidade de reutilização do adsorvente (ARAMI, 2005; SPINELLI et al., 2005). A habilidade de remoção de uma grande variedade de compostos em águas contaminadas elevaram a procura e o interesse por carvão ativado nos últimos anos (ODUBIYI, 2012).

Com a produção mundial em alta e o uso extensivo de tintas, a descarga de tais substâncias sem tratamento adequado nos corpos hídricos é capaz de causar grandes contaminações (WANG, 2012), pois a poluição gera além de graves impactos ambientais, problemas patológicos para a saúde humana com reflexo direto na qualidade de vida da população (STACHIW, 2005).

Neste contexto, os tratamentos de efluentes industriais têxteis apresentam ineficiência na remoção dos corantes quando utilizado os métodos tradicionais. Os corantes apresentam-se como compostos aromáticos de estrutura complexa incorporados a vários grupos funcionais, que são amplamente utilizados nas indústrias dos mais diversificados setores (DE SALES, 2013) e devido a tais propriedades acabam por dificultar e encarecer o respectivo tratamento. No uso de corantes ou pigmentos de cor, destaca-se os corantes sintéticos Azul de Metileno (AM) e Preto Reativo 5 (PR5) muito utilizados na indústria, mas que possuem uma complexa estrutura molecular aromática. Desse modo, torna-se necessário o emprego de uma técnica eficiente para a remoção destes poluentes e a utilização do carvão ativado produzido a partir de um resíduo industrial agrícola apresenta-se como uma alternativa ambientalmente correta e eficaz para o tratamento.

Assim, o presente estudo visa o aproveitamento de um resíduo sólido agrícola e industrial da região de Pelotas, através do emprego de caroços de pêssigo na produção de carvão ativado e posteriormente, o estudo da aplicação deste no tratamento de efluentes industriais.

1.1. OBJETIVO

1.1.1. Objetivo Geral

Desenvolver um estudo de produção, caracterização e aplicação do carvão ativado utilizando como material precursor caroços de pêssigo a fim de promover o aproveitamento do resíduo sólido como possível alternativa para o tratamento de efluentes contendo corantes.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Produzir carvão ativado utilizando como material precursor caroços de pêssego via processo físico-químico utilizando Cloreto de Zinco como agente ativador;
- Realizar a caracterização do carvão ativado produzido;
- Determinar as condições mais adequadas na produção do carvão ativado utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta;
- Verificar a eficiência de remoção do corante catiônico Azul de Metileno (AM) e do corante aniônico Preto Reativo 5 (PR5) em solução pelo carvão ativado;
- Comparar os resultados tendo como referência o carvão ativado comercial;
- Determinar o modelo cinético de melhor ajuste aos dados experimentais e também o modelo de Isoterma que melhor ajusta-se aos resultados obtidos;
- Realizar o tratamento de uma amostra de efluente têxtil com carvão ativado produzido utilizando caroço de pêssego como material precursor.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Produção de Pêssego

Nos últimos anos, houve um aumento na procura por alimentos saudáveis por parte dos consumidores que estão optando cada vez mais pelo consumo de frutas em suas dietas alimentares (MATIAS, 2014). Neste contexto, a produção de pêssego tem se destacado por se tratar de uma fruta com expressiva aceitação e comércio mundial (SCORZA, 2005).

O pêssego (*Prunus persica* L.) é a oitava fruta mais produzida no mundo, com 21 milhões de toneladas produzidos em uma área de 1,5 milhões de hectares e também, é uma das frutas mais consumidas in natura (FAO, 2012). De clima temperado, o pessegueiro é uma árvore decídua, nativa da China e do sul da Ásia. Como inferência, atualmente a China é o maior produtor mundial responsável por aproximadamente 57% da produção mundial.

No Brasil, a cultura vem se expandindo consideravelmente nos últimos anos tendo em vista o grande potencial de mercado. Atualmente, o Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional (IBGE, 2013) responsável por cerca de 50% da produção brasileira (SEBRAE, 2007). O Estado de São Paulo é o segundo maior produtor nacional, entretanto a Região Sul destina a maior parte de sua produção para a indústria, devido à distância dos principais centros consumidores, enquanto que totalidade da produção paulista destina-se ao consumo in natura (SATO, 2001). Por consequência, o Município de Pelotas, localizado no Estado do Rio Grande do Sul destaca-se na produção de pêssegos em conserva (OLIVEIRA, 2008).

2.2. Persicultura no Município de Pelotas

Relatos sobre a produção de pêssego na região de Pelotas datam de quase 200 anos. Estudos apontam que o cultivo da fruta já constava nas anotações do naturalista francês Auguste Saint-Hilaire, durante visita à cidade em setembro de 1820. Quando foi criada a Colônia Francesa, em 1880, o Diário Liberal, jornal da

época, relatou a existência de mais de 100 mil pés de pessegueiros, sendo os frutos destinados à produção de compotas caseiras.

A primeira indústria de conservas de frutas e legumes foi introduzida pelo imigrante Amadeo Gustavo Gastal. Em 1878, o mesmo produziu as primeiras compotas experimentais de pêssegos. Contudo, a primeira fábrica comercial de conservas de pêssego em calda foi a Quinta Pastorello em 1900.

Durantes as décadas de 1960 a 1980 foram lançadas diversos cultivares de pêssego de qualidade superior, bem adaptadas ao clima regional. O programa de melhoramento modificou completamente o panorama da persicultura gaúcha, possibilitando a redução drástica da importação de pêssegos, tornando absoluta a liderança na indústria de compotas no país.

Deste modo, Pelotas e região produzem 100% do pêssego em calda brasileiro (SINDOCOPEL, 2014) e sob este cenário, são produzidas cerca de 50 milhões de latas de pêssegos em calda por ano.

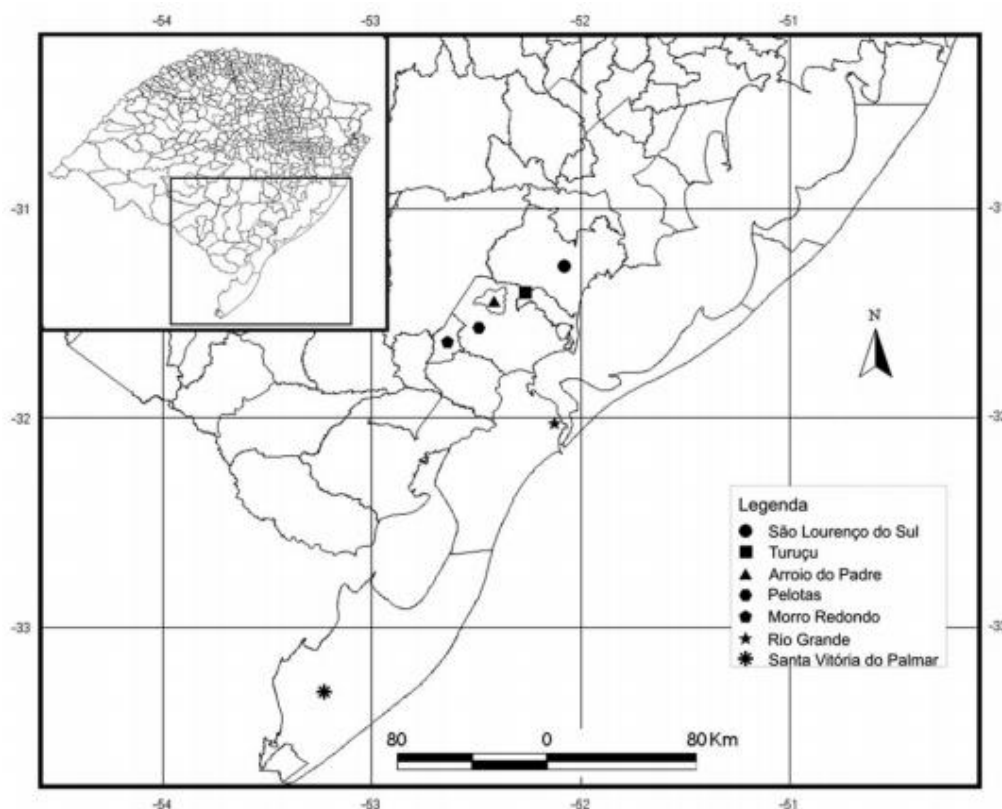


Figura 1. Municípios da Região Sul do Rio Grande do Sul produtores de pêssego.

2.3. Carvão Ativado

O carvão ativado consiste em um material com alto teor de carbono que possui forma cristalina constituída de heteroátomos, principalmente oxigênio ligado aos átomos de carbono, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Desta forma, apresentam estrutura porosa interna extremamente desenvolvida e elevada área superficial específica que consequentemente lhe conferem uma eficiente capacidade de adsorver moléculas (GORGULHO et al., 2008; MACEDO, 2005).

As propriedades do carvão ativado dependem da estrutura porosa e dos grupos funcionais presentes na superfície. Deste modo, as propriedades físicas são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos e básicos sobre a sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004).

Dentre as vantagens do emprego do carvão ativado deve-se salientar a sua superfície interna grande e acessível, estrutura porosa bem desenvolvida, desnecessária remoção da umidade e também o calor de adsorção que normalmente apresenta-se menor que em outros adsorventes. Devido a isto, a regeneração do carvão ativado requer menor energia (YANG, 2003).

Nos últimos anos, sob um cenário de elevada poluição ambiental, há um crescente interesse no emprego do carvão ativado como método de adsorção em sistemas de tratamento de água, efluente e também de emissão atmosférica (HAMDAOUI; NAFFRECHOW, 2007; HAYASHI, 2000).

No tratamento de efluentes, o método de adsorção normalmente trata-se de uma técnica de polimento, ou seja, é utilizado no final de alguma sequência de tratamento. Essa tecnologia pode ser empregada para moléculas orgânicas ou inorgânicas, tais como fenóis, pesticidas e complexos orgânicos sintéticos (TOLEDO et al., 2005). Logo, as aplicações do carvão ativado são inúmeras e as propriedades deste dependerão das condições reacionais, método de carbonização e ativação empregado e essencialmente do material utilizado como precursor (OLIVEIRA, 2008; AHMEDNA et al., 2000).

2.4. Produção do Carvão Ativado

2.4.1. Material Precursor

As características químicas e físicas do carvão ativado que se relacionam diretamente com o desempenho e eficiência são determinadas principalmente pela natureza do agente precursor (CASTILLA, 2000). Na adsorção, a escolha do material torna-se um fator determinante para o alcance de um elevado rendimento no processo (ALVES, 2007). Em outras palavras, todo material sólido possui alguma capacidade de adsorção, entretanto existem poucos materiais que desempenham tal aplicabilidade com excelente grau de eficiência (HEUMANN, 1997).

O carvão ativado pode ser proveniente de diferentes materiais, desde que este possua elevado teor de carbono. Neste processo, podem ser utilizados diversos precursores como cascas de coco (SCHNEIDER, 2008), turfa (CLAUDINO, 2003), cacau (ODUBIYI, 2012), lodo de esgoto e pneus descartados (ROZADA et al., 2005), torta de oliva (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005), babaçu (CIONEK et al., 2015), caule de algodão (DENG et al., 2011), casca de pequi (LOPES, 2015), palha de coqueiro (SANTOS et al., 2015), casca de semente de girassol e casca de laranja (OSMA et al., 2007), caroço e casca de nozes (AYGÜN et al., 2003), casca de bacuri (DE SOUZA, 2015) sabugo de milho (DE SALES, 2015), pistache (LUA e YANG, 2004), caroço de azeitona (ALVIM-FERRAZ; GASPAR, 2004) lodo residual (VASQUES, 2012), resíduos de cerveja (GONÇALVES et al., 2015), casca de arroz (QI et al., 2004), conchas e ostras (ANTERINO et al., 2015), casca de tungue (NIEDESBERG, 2012), borra de café (FONSECA, 2013), bagaço de caju (PAIVA et al., 2015), fibra de juta (SENTHILKUMAAR et al., 2005), resíduos de erva mate (GONÇALVEZ et al., 2007), ossos de bovinos e sementes de moringa (SOUZA, 2010) entre outros materiais.

De acordo com Claudino (2003) grande parte da produção mundial de carvão ativado é de origem vegetal. No Brasil, empregam-se principalmente materiais como madeira, carvão betuminoso e sub-betuminoso, ossos de animais e resíduos agroindustriais como nozes e casca de coco para a produção de carvão ativado comercial (CASTILLA, 2000; VALENCIA, 2007).

2.4.2. Processo de carbonização

O processo de carbonização consiste no tratamento térmico, também conhecido como pirólise, do material precursor normalmente em atmosfera inerte a uma elevada temperatura. Trata-se de um procedimento de preparação do material, onde são removidos os compostos químicos voláteis (H, N e O) e os gases leves (CO_2 , H_2 , CO e CH_4) em detrimento do aquecimento e decomposição das moléculas, formando assim, uma massa de carbono fixa de estrutura porosa primária (BANSAL; GOYAL, 2005).

A carbonização pode ser realizada em fornos convencionais, por condução ou convecção, ou em fornos de micro-ondas que utilizam ondas eletromagnéticas para transferência do calor. O aquecimento em micro-ondas gera menores perdas de energia para o ambiente, e consequentemente, tem maior economia de energia quando comparado aos fornos convencionais (YAGMUR et al., 2008).

O carvão obtido pelo processo de carbonização do material precursor é fundamentalmente microporoso, mas essa porosidade pode apresentar-se preenchida ou parcialmente bloqueada pelos produtos da decomposição. Como consequência, torna-se necessária a ativação para o desbloqueio e aumento dos poros formados (CLARK, 2010; RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998).

2.4.3. Processo de ativação

Posteriormente ao processo de carbonização, ocorre o processo de ativação que consiste na submissão do material carbonizado a reações químicas visando o aumento da área superficial. Neste processo será promovido o aumento da porosidade do carvão. Podem-se utilizar dois diferentes tipos de processos para a ativação do carvão: o processo químico e o físico.

- A ativação química é conduzida pela impregnação de um agente químico desidratante ou oxidante, como Cloreto de Zinco (ZnCl_2), Ácido Fosfórico (H_3PO_4), Hidróxido de potássio (KOH) Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) entre outras substâncias sobre o material precursor. Neste processo é necessária a

remoção do reagente químico pela extração com ácido. É importante ressaltar a vantagem da ativação química é necessitar de menores temperaturas na carbonização sendo estas na faixa de 350 a 900°C (BANDOSZ, 2006).

- A ativação física envolve a reação do carvão ativado com vapores e gases contendo oxigênio. Ativação física ou gaseificação trata-se de um processo no qual o material carbonizado sofre reação com um gás oxidante, geralmente vapor de água ou CO₂ ou uma mistura de ambos em temperaturas na faixa de 800 a 1000°C. Devido à natureza endotérmica da reação, as partículas devem ser mantidas em contato direto com os gases. A energia para o processo de ativação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta dependendo do tipo de forno empregado. Em teoria, na ativação física se obtém uma maior produção de poros (BOUCHELTA et al., 2008).

O processo de ativação visa à remoção dos compostos orgânicos presentes como o alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos que possam obstruir os poros (ROCHA et al., 2006). Neste contexto, a etapa de ativação leva a formação de sítios livres, com alta capacidade de adsorção.

2.5. Propriedades Físicas do Carvão Ativado

2.5.1. Porosidade

Porosidade consiste em uma das características mais relevantes para a avaliação da capacidade de adsorção do carvão ativado. Neste contexto, a presença de microporos em sua estrutura é responsável por suas propriedades adsorptivas, pois a quantidade de material adsorvido nos macroporos normalmente é desconsiderada (MORENO-CASTILLA, 2004). Desta forma, a distribuição do tamanho de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da porosidade, já que está profundamente relacionada à área superficial apresentada pelo material. A existência de poros no carvão ativado é consequência de uma complexa estrutura formada através de um aglomerado de camadas irregulares de carbono, e por existir

espaços nas camadas, não é possível à formação de grafite mesmo quando aquecido a 300°C (LIMA, 2014).

Para classificar o tamanho dos poros, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1997) construiu três principais grupos que estão de acordo com o diâmetro dos poros presentes no carvão ativado:

- Microporos: apresentam um diâmetro médio ($\phi < 2 \text{ nm}$); contribuem para grande parte da área superficial específica que é responsável pela alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como gases e solventes de baixo peso molecular.
- Mesoporos: apresentam diâmetro médio ($2 < \phi < 50 \text{ nm}$); são importantes para a adsorção de moléculas grandes, como as de corantes, e também são responsáveis por grande parte da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
- Macroporos: apresentam diâmetro ($\phi > 50 \text{ nm}$); contribuem muito pouco para a adsorção. Deste modo, sua principal função é servir como meio de transporte para as moléculas menores.

Estudos demonstram que a capacidade de retenção do carvão ativado ocorre nos microporos, os quais constituem aproximadamente 95% da área superficial específica do adsorvente, restando 5% para os mesoporos e macroporos. Entretanto, estes desempenham uma importante função de acessibilidade no carvão ativado, pois possibilitam o transporte de moléculas no interior do material onde, geralmente, se encontram as moléculas de adsorbato (BANSAL; GOYAL, 2005).

Durante a produção de carvão ativado, o controle da distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial do carvão ativado são aspectos importantes, pois a maior parte das aplicações de adsorventes demanda de um grande volume de microporos (NARSIN, 2000).

Existem diferentes técnicas para caracterização da distribuição dos poros, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais empregadas. Desta forma, a distribuição de tamanho ou volume de poros em função do diâmetro pode ser calculada a partir da pressão relativa, na qual os poros são preenchidos com um

líquido proveniente da condensação de um gás. Também é empregado o processo inverso, na qual a evaporação do líquido contido no poro será mensurada (SHEN, 2003). Outra forma de determinação pode ser realizada através de testes utilizando Iodo para microporosidade e testes empregando Azul de Metileno para mesoporosidade (MOCELIN, 2007).

2.5.2. Química de Superfície

O processo de adsorção é um fenômeno físico ou químico em que uma substância, chamada adsorbato, une-se fortemente à superfície de contato de um material, chamado adsorvente. Na adsorção ocorre uma acumulação de moléculas sobre a superfície do adsorvente. Quando um adsorvente encontra-se em contato com o soluto, há um decréscimo de sua concentração na fase líquida e um aumento sobre a superfície do adsorvente, até se obter uma condição de equilíbrio (GOLIN, 2002; MUCCIACITO, 2006). Classificam-se os fenômenos adsortivos quanto às forças responsáveis em dois tipos:

- A adsorção física ou fisiosorção: O adsorbato e o adsorvente interagem por forças atrativas de Van der Waals. Esse tipo de interação gera um fenômeno reversível, onde é possível observar que mais de uma camada do adsorbato é ligada a superfície do adsorvente e o equilíbrio é alcançado rapidamente. O tipo de interação é de longo alcance e fraca, liberando uma baixa energia;
- A adsorção química ou quimiossorção: O adsorbato é ligado à superfície do adsorvente em forma de apenas uma única camada, por meio de um compartilhamento ou a troca de elétrons. O tipo de interação é na forma de ligação química, normalmente do tipo covalente. Há irreversibilidade na ligação e liberação de energia similar a uma reação química.

A química de superfície é responsável por fornecer informações para o uso do material adsorvente, catalisadores e suportes para substâncias ativas (GORGULHO et al., 2008; VASQUES, 2012). As aplicações são fortemente influenciadas por heteroátomos da superfície do carvão, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e aos componentes inorgânicos presentes

(OLIVEIRA, 2008). Então, a descrição analítica dos grupos funcionais de superfície do carvão torna-se imprescindível para o desenvolvimento de futuras aplicações.

Os grupos funcionais de oxigênio são o mais importantes, pois influenciam diretamente nas características da superfície do carvão. Nos planos basais da estrutura encontram-se átomos de carbono insaturados, formando sítios que estão associados a altas concentrações de pares de elétrons e exercem um papel significativo na quimiossorção (AHMADPOUR, 1996). Quando as moléculas de oxigênio são introduzidas na superfície de um carvão, podem ser adsorvidas fisicamente, sendo reversível ou quimicamente, sendo irreversível, pela superfície. A forma de ligação depende, na maioria das vezes, da temperatura. Desta forma, se a temperatura for elevada, a quimiossorção de oxigênio aumenta e as moléculas se dissociam em átomos que reagem quimicamente com os átomos de carbono, formando os grupos de oxigênio da superfície (REINOSO; SABIO 1998). Dentre os grupos de oxigênio destacam-se: o carboxil, o carbonil, os grupos fenólicos e lactônicos (GORGULHO et al., 2008; PAGNANELLI et al., 2004)

A superfície apresenta grupos funcionais formados por ligações químicas de átomos de carbono com heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e enxofre). Para determinar os grupos de superfície dos materiais carbonosos, vários métodos têm sido empregados. O método mais conhecido é a neutralização seletiva de grupos de superfície por uma solução alcalina com NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH ou por uma solução ácida de HCl . De acordo com este método, os grupos de superfície são classificados quanto: a natureza ácida (carboxílico, lactônicos, fenólicos e carbonilos) e natureza básica (pirona e cromeno) dependendo fortemente da sua capacidade em adicionar ou eliminar prótons (PUZIY et al., 2004).

No âmbito da superfície do carvão ativado existem características ácidas e básicas. As ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. Entretanto, as funções como pirano, éter, carbonilas e hidroxilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão (CASTILLA et al., 2000 apud OLIVEIRA, 2008).

É importante ressaltar que as cargas elétricas dos grupos de superfície podem dificultar ou facilitar a adsorção das moléculas na superfície do carvão. Se o

adsorbato tem a mesma carga elétrica da superfície do carbono, ocorrerá a repulsão, inibindo o processo de adsorção (AHMEDNA, 2000).

Os principais grupos funcionais presentes na superfície de adsorção do carvão ativado estão dispostos na figura abaixo:

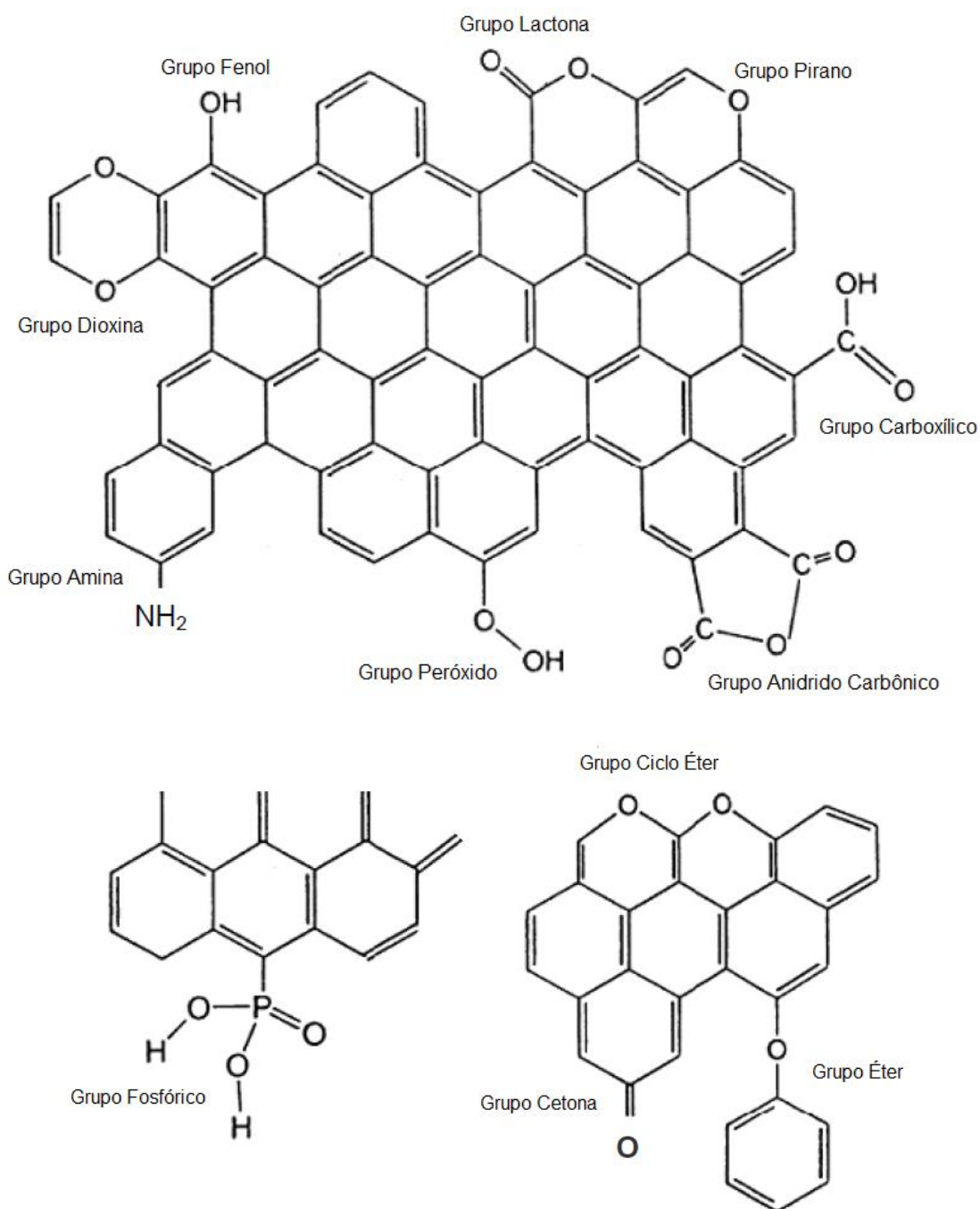


Figura 2. Principais grupos presentes na superfície do carvão ativado

Fonte: (VALENCIA, 2007).

2.6. Cinética de Adsorção

O estudo sobre a cinética de adsorção torna-se fundamental por fornecer importantes informações sobre a velocidade em que as reações acontecem sobre os fatores que influenciam na adsorção e as interações que ocorrem na interface adsorbato-adsorvente. A cinética de adsorção permite ainda determinar a quantidade de soluto que é removida de uma solução com relação ao tempo, sendo de grande importância na projeção de um sistema de tratamento de efluentes e também para obtenção do controle da eficiência no processo (CRINI; BADOT, 2008; ÖZACAR; SENGIL, 2005).

Vários modelos cinéticos podem ser testados e analisados para interpretar os dados experimentais obtidos na adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente. Neste contexto, a seguir serão descritos os modelos de pseudo-primeira Ordem, pseudo-segunda Ordem e Elovich. Estes modelos foram escolhidos por apresentarem bons resultados na cinética de adsorção sobre carvão ativado.

2.6.1. Modelo de Pseudo-primeira Ordem

O modelo de Pseudo-primeira Ordem foi baseado na lei de resfriamento de Newton. Este modelo assume que a adsorção ocorre como decorrência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, e pode ser expresso de acordo com a Equação (1) descrita abaixo:

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

Onde:

q_t = Quantidade de material adsorvida em função do tempo (mg g^{-1})

q_1 = Valor da capacidade de adsorção (mg g^{-1})

K_1 = Constante de equilíbrio de primeira ordem (min^{-1})

t = tempo de adsorção (min)

2.6.2. Modelo de Pseudo-segunda Ordem

O modelo cinético de Pseudo-segunda Ordem vincula na mesma equação os efeitos externos e internos de transferência de massa. Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação (2) descrita abaixo:

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (2)$$

Onde

q_t = Quantidade de material adsorvida em função do tempo (mg g^{-1})

q_2 = Valor da capacidade de adsorção (mg g^{-1})

K_2 = Constante de equilíbrio de segunda ordem (min^{-1})

t = tempo de adsorção (min)

2.6.3. Modelo de Elovich

O modelo de Elovich é um dos mais usados quando os processos de adsorção relacionam-se com quimiossorção em superfície sólida e velocidade de adsorção decrescente com o tempo devido à cobertura da camada superficial. O modelo pode ser expresso de acordo com a Equação (3) descrita abaixo:

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (3)$$

Onde:

q_t = Quantidade de material adsorvida em função do tempo (mg g^{-1})

a = Velocidade inicial devido (dq/dt)

b = Constante de dessorção do modelo de Elovich (g/mg)

t = tempo de adsorção (min)

2.7. Isoterma de Adsorção

No processo de adsorção, o estudo do equilíbrio, fornece informações importantes para avaliação da afinidade ou capacidade de adsorção, tornando-se assim, um dos critérios mais relevantes na seleção do adsorvente (ERNEST et al., 1997). De acordo com os princípios da termodinâmica, a distribuição do adsorbato entre a fase líquida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases. Logo, a capacidade de adsorção do adsorvente está em função da pressão para gases ou da concentração para líquidos e da temperatura. Quando a capacidade de adsorção varia, em temperatura constante, é possível obter curvas denominadas isotermas.

Desta forma, a análise do processo de adsorção é dada pelo uso de cálculos envolvendo os dados de equilíbrio reportados na forma de isotermas. Isotermas são, portanto, diagramas que demonstram a variação da concentração de equilíbrio em solução, plotada em função da quantidade adsorvida à temperatura específica (SLEJKO, 1985). Por consequência, as isotermas são normalmente empregadas para avaliar a capacidade do carvão ativado na adsorção de uma molécula em particular. Mas por meio das isotermas, torna-se possível também a determinação da área da superfície do adsorvente, o volume dos poros e distribuição estatística, assim como da determinação do calor na adsorção (OLIVEIRA, 2014).

Os dados de equilíbrio presentes nas isotermas possibilitam avaliar o uso de um adsorvente em um determinado processo de separação. Portanto, as isotermas experimentais são úteis para representar a capacidade de adsorção, obter a avaliação do processo e realizar a seleção do adsorvente mais adequado bem como das quantidades requeridas (OLIVEIRA, 2008).

Na literatura, há diferentes modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção. Neste contexto, as equações de Langmuir, Freundlich e Brunauer, Emmett e Teller (BET) são as mais empregadas no estudo da adsorção de gases e vapores sobre substâncias porosas e as equações de Langmuir e Freundlich são as mais empregadas para a adsorção de soluções (BRANDÃO, 2006; ROCHA, 2006).

Desta forma, diferentes modelos de isotermas de adsorção têm sido desenvolvidos, entretanto quando generalizados não apresentam resultados satisfatórios. Isto ocorre porque um determinado modelo de isoterma pode ajustar-se com precisão a um conjunto de dados, mas fracassar completamente em outro. Tal problemática presente nos modelos de isoterma ocorre devido ao fato de que os sistemas de adsorção são muito diferentes entre si e apresentam características muito distintas (HEUMANN, 1997).

Os modelos matemáticos mais utilizados no estudo da adsorção são os modelos de Langmuir e de Freundlich (KLEINÜBING, 2006; RODRIGUES, 2002) e serão as equações utilizadas no presente trabalho.

2.7.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Irving Langmuir foi proposto em 1918 sendo o primeiro modelo de descrição de um processo de adsorção. A equação de Langmuir é aplicada a sistemas que aceitam as seguintes hipóteses: Toda espécie adsorvida interagem somente com um sítio definido, cada sítio ativo acomoda apenas uma molécula isso significa que é formado por apenas uma monocamada, não há interações entre moléculas de sítios vizinhos e por fim a energia de adsorção de cada sítio é igual. O modelo assume que as moléculas são adsorvidas e se aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos bem definidos e localizados (DANIEL, 2009; GUIMARÃES, 2006).

O modelo de Langmuir é dado pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

Onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido em mg g^{-1} ;

C_e = concentração de equilíbrio na solução em mg L^{-1} ;

q_{\max} = capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} ;

b = constante de equilíbrio de adsorção.

2.7.2. Isoterma de Freundlich

O modelo da isoterma de Freundlich foi proposto em 1962 primeiramente como uma expressão empírica, mas estudos já demonstram fundamentação teórica para a equação. De qualquer modo, o modelo é bastante difundido e amplamente utilizado em testes de adsorção. O modelo é empregado para avaliar as condições de equilíbrio, em superfícies heterogêneas, demonstrando resultados com melhor correlação com os resultados experimentais que o modelo proposto por Langmuir. A isoterma de Freundlich, diferentemente do modelo anterior, assume que a adsorção ocorre em multicamadas, a energia de adsorção de cada sítio é diferente, os sítios podem adsorver mais de uma molécula, porém os mesmos sítios não são idênticos e nem sempre estão disponíveis (DINESH; PITTMAN, 2006; GARCIA, 2010).

O modelo de Freundlich é dado pela seguinte equação:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde:

q_e = Concentração de equilíbrio do sólido em mg g^{-1}

C_e = Concentração de equilíbrio do líquido em mg L^{-1}

K_F e $1/n$ = Constantes de Freundlich.

De acordo com a isoterma de Freundlich, a constante K_F refere-se à capacidade de adsorção e a constante n é denominada como um fator de heterogeneidade e refere-se à intensidade de adsorção. Quando o valor de $1/n$ se aproxima de zero significa que há uma elevação no grau de afinidade entre o adsorbato e o adsorvente. Quando o valor de n se encontra no intervalo entre 2 e 10, processo de adsorção será favorável (CAPUDI, 2010; GARCIA, 2010).

De acordo com Suzuki (1990) a isoterma de Freundlich é usada para energias de superfície heterogêneas, onde o termo energia na equação de Langmuir varia como uma função da cobertura da superfície estritamente como um resultado das variações no calor de adsorção. Este modelo se aplica bem em dados experimentais de faixa de concentração limitada.

2.8. Efluentes Industriais

Os processos industriais são responsáveis pela geração de uma grande quantidade de efluentes ricos em substâncias orgânicas e inorgânicas. A Resolução CONAMA Nº430/11 que determina os parâmetros, condições, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de águas receptoras alterou parcialmente e completou a Resolução CONAMA Nº357/05 definindo efluente como o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos.

Sob o cenário de elevado interesse na temática ambiental, existem diferentes métodos para o tratamento de efluentes como precipitação química, troca iônica, separação por membrana, extração por solvente, ultrafiltração, flotação, eletrocoagulação, sedimentação, extração eletrocinética, precipitação eletroquímica, fitorremediação, osmose reversa, diálise, eletrodiálise, redução, evaporação, cementação, diluição, adsorção e outros (KUNZ, 2002; SILVA, 2012).

Cada método de tratamento possui vantagens e desvantagens, entretanto os métodos de adsorção e troca iônica são os mais efetivos, pois os demais processos geralmente não alcançam os limites estabelecidos pela legislação (KO et al., 2001). A adsorção proporciona algumas vantagens sobre os métodos clássicos como a baixa geração de resíduos, fácil recuperação de metais, eficiente remoção de substâncias, simplicidade de operação e processo, notável redução da concentração de compostos tóxicos ao meio ambiente e a possibilidade da reutilização do adsorvente (AHMARUZZAM; SHARMA, 2005; ARAMI, 2005; SPINELLI et al., 2005).

Os métodos tradicionais apresentam ineficiência na remoção de corantes em efluentes industriais têxteis, e estes estão presentes em grandes volumes, pois em cada etapa produtiva torna-se necessária a lavagem do material. Em média, 70% do consumo de água total é gasto na lavagem (DANESHVAR et al., 2004). Deste modo a adsorção com carvão ativado torna-se uma boa alternativa para o tratamento de efluentes contendo corante e metais pesados.

2.9. Corantes

Os corantes caracterizam-se como compostos químicos aromáticos de estrutura complexa incorporados a vários grupos funcionais, que são amplamente utilizados nas indústrias das mais diversas áreas como têxtil, curtimento, impressão, cosmética, celulose e papel (DE SALES, 2013).

Por se tratar de substâncias complexas, alguns são misturas de vários compostos e outros não possuem estrutura química definida, muitas vezes torna-se impossível defini-los a uma fórmula química. Deste modo, a nomenclatura química é pouco utilizada. Entretanto os corantes podem ser classificados segundo a sua utilização por substrato, nas categorias:

1. Corantes básicos;
2. Corantes ácidos;
3. Corantes solventes;
4. Corantes diretos;
5. Corantes mordentes;
6. Corantes de enxofre;
7. Corantes de cuba;
8. Corantes azóicos;
9. Corantes dispersos;
10. Corantes reativos;
11. Corantes à tina.

Os corantes também podem ser divididos quanto à carga que possuem, sendo classificados em corantes catiônicos e aniônicos. Os corantes catiônicos são aqueles que possuem uma carga positiva líquida, também conhecidos como corantes ácidos, e que normalmente possuem em sua estrutura um grupo sulfônico ou carboxílico. Já os corantes aniônicos são aqueles que possuem uma carga negativa líquida, chamados corantes básicos, e que normalmente possuem em sua estrutura um grupo amino.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente estabelece na Resolução CONAMA Nº 357/05 que nos corpos hídricos das classes 1, 2 e 3, não é permitida a presença

de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removidos nos processos de coagulação, filtração e sedimentação. Devido às propriedades presentes nos corantes, estes acabam por dificultar e encarecer o respectivo tratamento. Deste modo, quando descarregados sem tratamento adequado em corpos hídricos são responsáveis por sérios danos aos sistemas biológicos e a saúde humana devido a sua toxicidade, e também por apresentar substâncias carcinogênicas e mutagênicas em sua composição (FIGUEIREDO et al., 2000; HAMEED et al., 2007; YAO et al., 2010).

A maioria dos corantes usados comercialmente é resistente aos processos de biodegradação, fotodegradação e de agentes oxidantes. Desta forma, outros problemas causados pelos corantes devem ser citados como a redução da penetração da luz solar reduzindo assim a atividade de fotossíntese e também a interferência nos processos operacionais dos tratamentos de águas residuárias (ZANONI; CARNEIRO, 2006).

Neste contexto, os efluentes industriais têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos e apresentarem uma elevada quantidade de sólidos suspensos, altos índices de DQO, sais inorgânicos, detergentes, surfactantes, hidrocarbonetos e também a presença de metais pesados (AL-DEGS, 2000; ÖZACAR, 2003).

No tratamento de efluentes, entre todos os métodos físico-químicos de descolorização, a adsorção é uma das técnicas mais promissoras e eficientes. Deste modo, o estudo da adsorção de corantes é uma importante ferramenta para o entendimento dos processos. Visto que, esteticamente, a cor é um dos primeiros parâmetros considerados nas análises do tratamento de efluentes industriais (OLIVEIRA, 2008).

Dentre os corantes utilizados na indústria destacam-se os corantes Azul de Metileno (AM) que é um corante tiazínico do tipo catiônico e o Preto Reativo 5 (PR5) que é um corante vinilsufônico do tipo aniônico que serão respectivamente utilizados no presente estudo.

2.9.1. Corante Preto Reativo 5

O Reativo Preto 5 foi escolhido como representante do grupo de azocorantes que são extensivamente utilizados na industrial. Os corantes azóicos são responsáveis por aproximadamente 65% das formulações comerciais, sendo a classe química mais importante para a indústria de tingimento (CUNICO, 2009).

O corante sintético Preto Reativo 5 (PR5) que possui uma complexa estrutura molecular, constitui-se de um composto aromático, solúvel em água, pertencente a classe vinilsufona e com estrutura molecular: $C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$ (Figura 4).

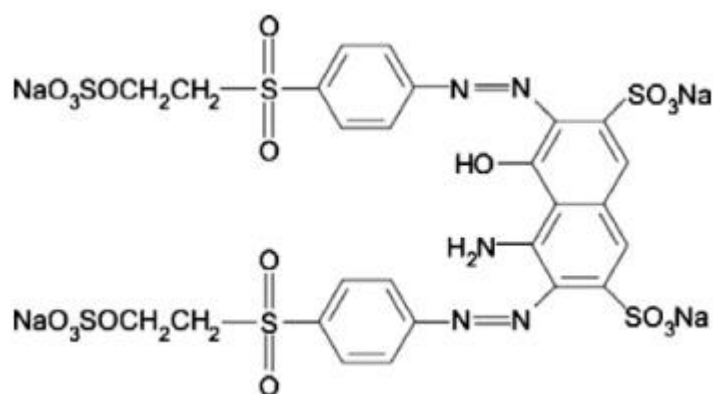


Figura 3. Estrutura molecular do corante Preto Reativo 5 (PR5).

A presença de grupos reativos é responsável pela formação de ligações covalentes com grupos hidroxila. Entretanto, a estrutura complexa dos corantes reativos torna-os mais estáveis e com difícil biodegradação (PANIC et al., 2014).

Os efluentes contendo corantes reativos são considerados o grupo com maior grau de periculosidade, pois não são facilmente biodegradados pelos tratamentos tradicionais (FERREIRA, 2011). Tal característica é responsável por um grave problema ambiental, considerando o residual permanente nos efluentes. Desta forma, se faz necessário a aplicação, avaliação e conhecimento sobre o material adsorvente e da técnica para remoção do corante PR5 em efluentes industriais.

2.9.2. Corante Azul de Metileno

O Azul de Metileno apresenta-se como um excelente corante para estudo do comportamento cinético bem como da remoção da cor em efluentes industriais. Dentre os corantes mais utilizados na indústria, o Azul de Metileno destaca-se por ser muito empregado no tingimento de tecidos e na produção de indicadores, desinfetantes e antissépticos (HAMEED, 2007).

O corante sintético AM que possui uma complexa estrutura molecular, trata-se de um composto aromático heterocíclico, sólido verde escuro, orgânico, solúvel em água e álcool, produzindo solução azul, inodoro e com fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (Figura 3).

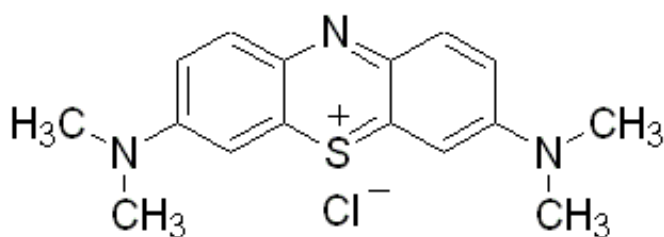


Figura 4. Estrutura molecular do corante Azul de Metileno (AM).

Segundo Hameed (2004) no uso de corantes ou pigmentos de cor, destaca-se o corante sintético Azul de Metileno no tingimento de algodão e seda, que possui uma complexa estrutura molecular aromática.

É importante ressaltar que o AM é um corante catiônico com diversas aplicações nas indústrias. Os corantes catiônicos são muito empregados devido à facilidade de aplicação, durabilidade e boa resistência aos materiais. No entanto, em demérito, os seus efeitos são de incomensurável impacto ambiental. Corantes catiônicos apresentam características cancerígenas, mutagênicas e com efeito de alta coloração no ambiente (TAN et al., 2008).

Deste modo, torna-se necessário o emprego de uma técnica eficiente para a remoção do corante AM em efluentes industriais e que também possibilite o estudo e avaliação de seu comportamento cinético.

3. METODOLOGIA

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Química Ambiental do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), em parceria com o Laboratório de Operações Unitárias do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), durante o período do segundo semestre de 2015.

Neste capítulo será apresentada a metodologia para a realização do carvão ativado, bem como de sua posterior caracterização e eficiência nos testes de adsorção do corante Azul de Metileno (AM) e do corante Preto Reativo 5 (PR5) utilizando como material precursor caroço de pêssago.

As etapas de produção do carvão ativado estão dispostas abaixo:

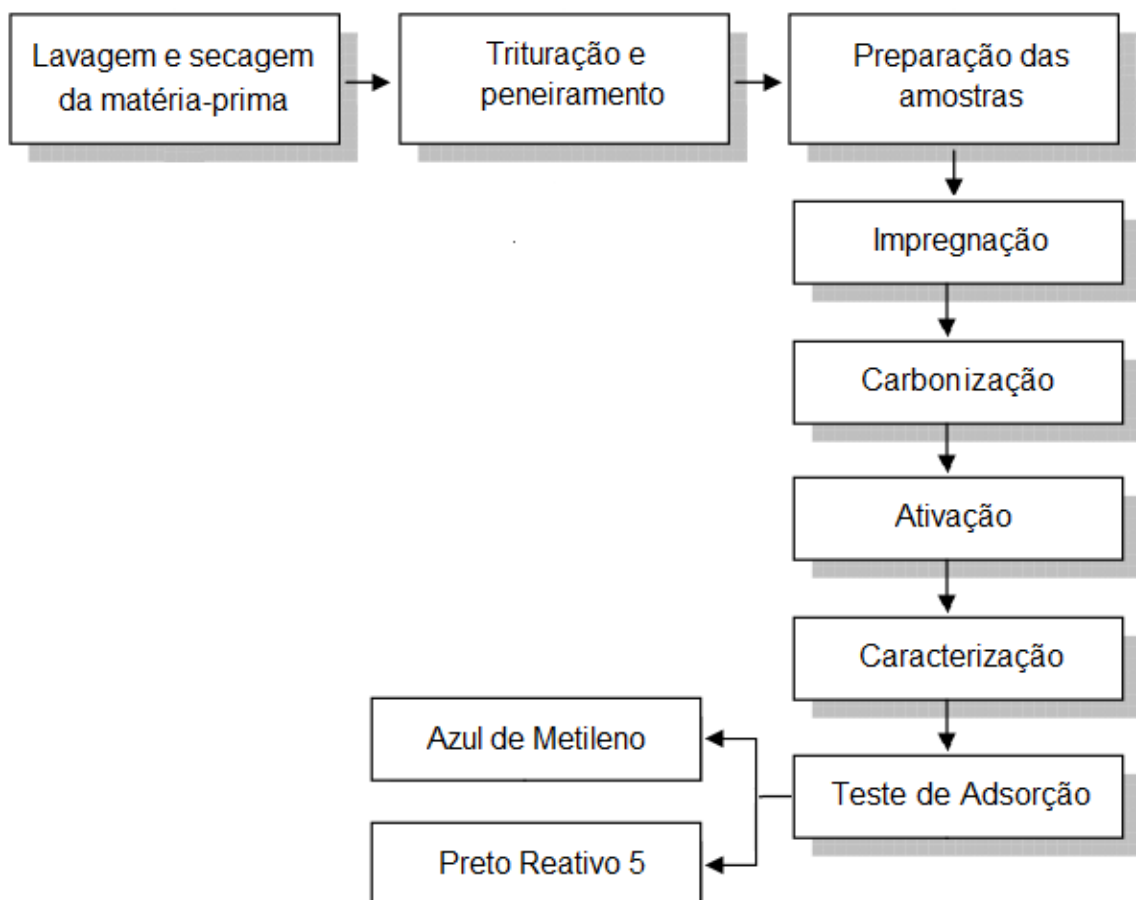


Figura 5. Fluxograma das etapas de produção do carvão ativado.

3.1. Produção do Carvão Ativado

3.1.1. Obtenção do material precursor

Na produção do carvão ativado foram utilizados como material precursor caroço de pêssgo por se tratar de um resíduo agrícola comum da região de Pelotas. A matéria-prima empregada no presente estudo foi gentilmente cedida pela indústria de Conservas Alimentícias Oderich localizada no Município de Pelotas/RS sendo o caroço de pêssgo utilizado das safras 2013/2014 e 2014/2015.

3.1.2. Preparação da matéria-prima

Inicialmente os caroços de pêssgo foram lavados e expostos ao sol para perda de umidade e não propagação de fungos. Os caroços foram então moídos e passaram pelo processo de peneiramento com separador magnético utilizando uma peneira na faixa de granulometria #10.

O estudo foi realizado em triplicata sendo as amostras submetidas primeiramente ao processo de impregnação, onde o material permanecia em contato dinâmico com o agente químico para posterior carbonização. As amostras foram pesadas antes e após a carbonização, para verificar o rendimento do processo.

3.1.3. Processo de carbonização

O processo de carbonização foi realizado em cadinhos de porcelana, em um forno tipo Mufla Lucadema Microprocessado LUCA 2000C-DI sendo aplicados diferentes faixas de temperaturas e tempo no processo de carbonização.

Desta forma, foram utilizadas as temperaturas de 500°C, 700 °C e 900°C e os tempos de 10, 15 e 20 minutos para o estudo do efeito da carbonização sob a eficiência de adsorção do carvão ativado (Tabela 1).

3.1.4. Processo de ativação

Para ativação do material foram separadas 10 g do material *in natura* colocados em contato dinâmico em um agitador magnético Prolab 752A a temperatura ambiente durante 24 horas, com 10 g de Cloreto de Zinco dissolvido em 30 mL de água destilada, garantindo uma proporção de 1:1 (ZnCl_2 /material).

As amostras do tratamento químico foram lavadas, primeiramente, com uma solução de HCl a 2,5%, para total eliminação dos íons de zinco e desobstrução dos poros. Posteriormente as amostras foram lavadas com água destilada até obtenção do pH da água de lavagem ser igual ao pH inicial da água e em seguida o material foi seco em estufa a 110°C por 1 hora.

Os procedimentos de lavagem do resíduo, ativação química e carbonização foram estabelecidos com base no estudo realizado por NIEDERSBER (2012) com diferença nas concentrações e tempos empregados. A metodologia escolhida apresenta-se dentro de uma adaptação dos trabalhos de OLIVEIRA (2008), GONÇALVEZ et al. (2007) e DENG et al. (2011) que também produziram carvão ativado a partir de materiais semelhante.

3.2. Planejamento Experimental

Um planejamento fatorial completo 3X2 com duas variáveis independentes (PR5 e AM) foi realizado para avaliar o efeito das variáveis temperatura e tempo na adsorção dos corantes pelo carvão ativado produzido. O planejamento experimental também visa aperfeiçoar o processo adsorativo e compreender as melhores condições de adsorção. As variáveis e os níveis estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Matriz do planejamento experimental.

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
t de carbonização (min)	10	15	20
T do processo (°C)	500	700	900

3.3. Curva analítica dos corantes

Para realização dos testes de adsorção foram utilizadas soluções do corante aniônico Preto Reativo 5 (PR5), fórmula molecular $C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$ com comprimento de onda de $\lambda = 598$ nm e do corante catiônico Azul de Metileno (AM), fórmula química $C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$ com comprimento de onda de $\lambda = 665$ nm para o presente estudo. Para determinação da concentração de PR5 e AM na amostra foram realizadas curvas analíticas para cada corante, descritas abaixo:

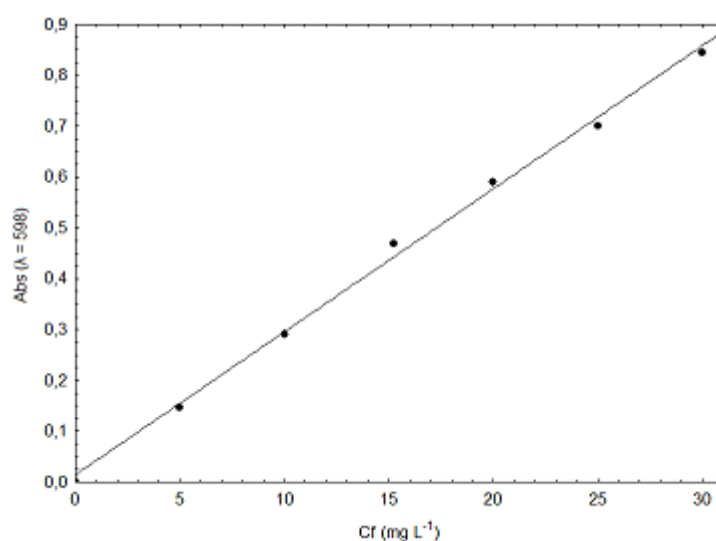


Figura 6. Curva analítica PR5 ($y = 0,0281x + 0,0143$ e $R^2 = 0,9971$).

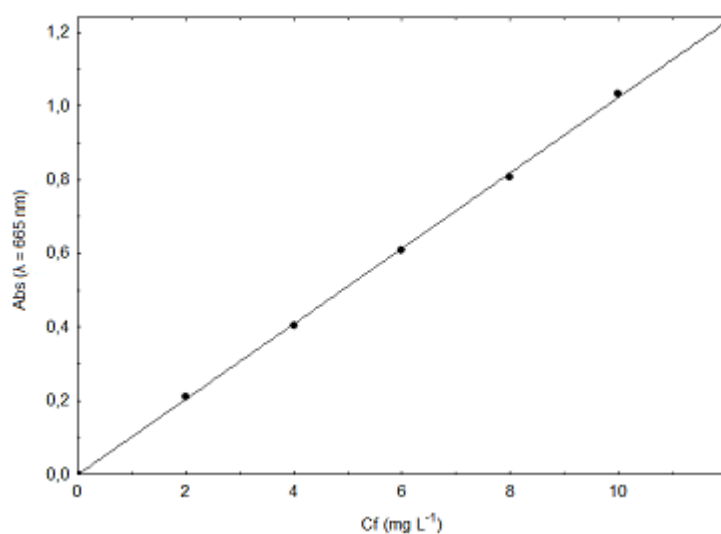


Figura 7. Curva analítica AM ($y = 0,1024x - 0,0016$ e $R^2 = 0,9998$).

3.4. Caracterização do carvão ativado

A caracterização do carvão ativado produzido a partir de caroços de pêssego da região de Pelotas foi realizada para os dados de densidade, teor de umidade, cinzas e pH. A caracterização também foi realizada para os diferentes materiais utilizados no processo produtivo e para o carvão ativado comercial. O rendimento foi analisado somente para amostra carbonizada a 700°C.

- Determinação do Rendimento

O rendimento foi utilizado para compreender o comportamento da perda do material no processo de queima. Após a carbonização as amostras foram resfriadas em um dessecador. Em seguida as amostras de carvão obtidas foram pesadas e então foi calculado o seu rendimento.

- Determinação de Umidade

O método empregado consiste na secagem em estufa ($105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) para remoção da água por aquecimento. As amostras foram colocadas em cadinhos tarados que sofreram secagem em estufa. Os cadinhos contendo as amostras foram resfriados em um dessecador, tendo sua massa novamente determinada. Após, os cadinhos retornaram à estufa e este procedimento foi repetido até a obtenção de massa constante. Foi calculada, então, a porcentagem de umidade (AOAC, 1997).

- Determinação de Cinzas

O método utilizado consiste na incineração em mufla, no qual toda a matéria orgânica será queimada. As amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana tarados que permaneceram em mufla ($550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) até total queima da matéria orgânica. A diferença entre a massa da amostra com o cadinho e a massa do cadinho forneceu a massa das cinzas da amostra (AOAC, 1997).

- Determinação da Densidade

O método empregado corresponde a determinação da massa específica aparente do carvão ativado. A massa de amostra compactada por unidade de volume, em uma pipeta volumétrica calculada e expressa em g cm^{-3} .

- Determinação do pH

A análise do pH das amostras foi realizada segundo adaptação da norma ASTM D3838/80 descrita por (FONSECA, 2013). Foram pesados 5 g da amostra de carvão e em seguida adicionados 50 mL de água destilada. O material foi aquecido e mantido em ebulição por 2 minutos. Após a fervura, as amostras foram filtradas com auxílio de um funil com papel filtro. Em seguida foram deixadas em repouso para resfriar e o pH foi medido com auxílio de um pHmetro previamente calibrado.

3.5. Teste de Adsorção

Os testes de adsorção foram divididos em duas etapas. Sendo a primeira composta pelo teste de adsorção para as variáveis descritas no planejamento experimental (Tabela 1). Na segunda etapa foi realizado um ensaio de adsorção da amostra de carvão ativado definida no processo anterior. Para este processo realizou-se também um ensaio comparativo ao carvão ativado comercial.

Os ensaios foram realizados no aparelho Jar Test da marca Nova Ética com capacidade para seis jarros com volume de 2L cada. As alíquotas foram retiradas e analisadas por espectrofotômetro da marca Kasuaki em um processo de 48 horas. Os resultados foram calculados utilizando a equação (6) e posteriormente a este processo foi construída a cinética para os diferentes corantes.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (6)$$

Onde:

C_o = Concentração inicial expresso em mg L^{-1} ;

C_e = Concentração do composto expresso em mg L^{-1} ;

V = Volume expresso em L;

m = massa do carvão expresso em g.

3.6. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção foi analisada com base nos ajuste nos modelos de descritos na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2. Modelos cinéticos empregados na adsorção dos corantes

Modelo	Equação	Parâmetro
Pseudo-primeira Ordem	$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t))$	$k_1 \quad q_1$
Pseudo-segunda Ordem	$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)}$	$k_2 \quad q_2$
Elovich	$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt)$	$a \quad b$

3.7. Isoterma de Adsorção

Os dados experimentais de equilíbrio foram avaliados através do ajuste com os dois modelos de isotermas conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Modelos de isotermas utilizados na adsorção

Modelo	Equação	Parâmetro
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$	$q_{\max} \quad b$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$K_F \quad 1/n$

3.8. Eficiência

A eficiência de remoção do foi determinada por meio da equação (7) descrita:

$$\text{Eficiência (\%)} = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) 100 \quad (7)$$

Onde:

C_o = Concentração Inicial expresso em mg L^{-1}

C_e = Concentração de equilíbrio do corante na fase expresso em mg L^{-1}

3.9. Tratamento do Efluente Têxtil

O efluente foi coletado após o tanque de equalização, proveniente do processo de tingimento utilizando corantes reativos para tingimento de fios da ETE de uma indústria têxtil da Região Sul do Brasil. O efluente foi tratado com carvão ativado de caroço de pêssgo em Erlemneyer a 40°C sob agitação constante. O efluente tratado após 24 horas, foi filtrado em Kitassato a vácuo e após foram feitas as leituras via espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu. Considerando os valores de absorbância do efluente não tratado e tratado com o carvão ativado produzido, calculou-se o percentual de eficiência do tratamento.

A determinação da redução da cor do efluente foi realizada conforme a metodologia descrita por Kammradt (2004) para efluentes têxtis que apresentam forte coloração. A metodologia é empregada quando a amostra não apresenta um valor máximo de absorbância definido, comum em efluentes da indústria têxtil onde a cor é indefinida, ocorrendo uma banda de absorbância desde 370 até 800 nm.

O objetivo do tratamento do efluente têxtil com carvão ativado de caroço de pêssgo foi à remoção da cor presente para posterior reaproveitamento de água no processo de tingimento de tecidos dentro da indústria.

3.10. Análise Estatística

Os resultados obtidos de eficiência e da caracterização das amostras foram avaliados pela análise de variância, sendo aplicado posteriormente o Teste de Tukey para comparar as médias de cada determinação, ao nível de 5% de probabilidade. Os resultados do planejamento experimental bem como dos ajustes dos modelos cinéticos e de Isoterma de adsorção foram analisados e ajustados pelo emprego de um método não linear com auxílio do software Statistic 7.0 (statsoft, EUA) e do software Sigma Plot (Systat, GERMANY).

É importante ressaltar que as amostras foram realizadas em triplicata para maior confiabilidade do processo e que todas as amostras passaram pelo processo de peneiramento respeitando a normal NBR 12075.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do carvão ativado produzido

Os testes de adsorção com as diferentes temperaturas e tempos de exposição empregada na produção do carvão ativado de caroço de pêssigo apresentaram diferentes resultados para a metodologia de superfície de resposta (Figuras 8 e 9). Isso ocorre devido ao fato de que durante a produção do carvão ativado, há fatores que influenciam na eficiência adsortiva, tais como o tempo, temperatura, natureza do material precursor, fluxo de gás de arraste e taxa de aquecimento empregado (AHMADPOUR, 1996). Desta forma, com o objetivo de obter a máxima eficiência no processo, foram empregados diferentes tempos e temperaturas no processo de carbonização a fim de compreender seu efeito na eficiência do carvão ativado produzido. A superfície de resposta demonstrou que o melhor tratamento foi com a carbonização realizada durante 10 minutos com temperatura superior a 700°C, onde os resultados mostraram 54,8% de eficiência de remoção do corante PR5 (Figura 8).

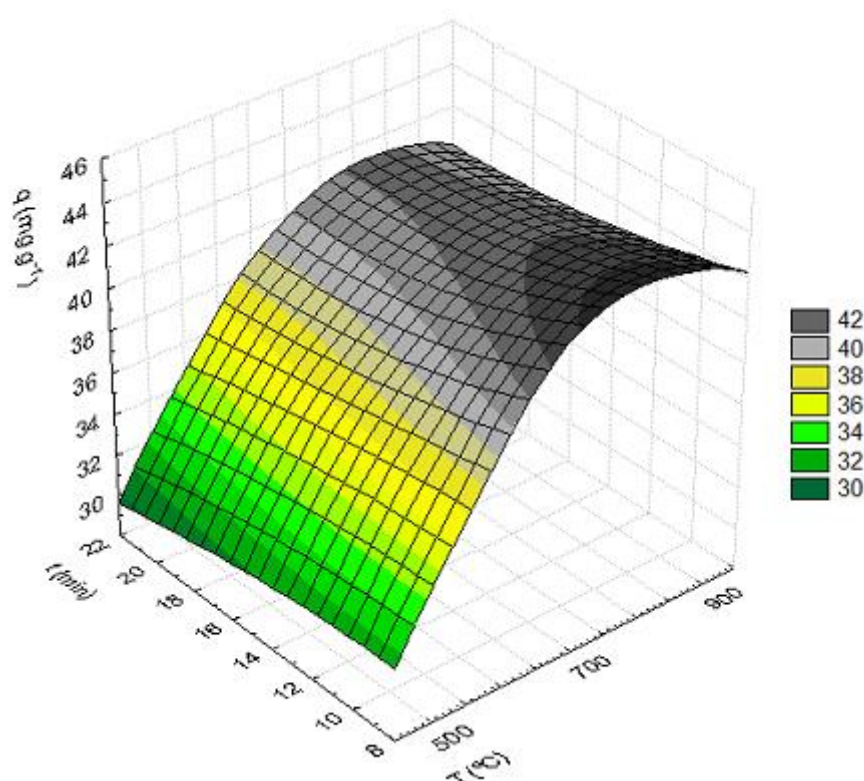


Figura 8. Superfície de resposta do carvão ativado produzido diferentes temperaturas e tempos de carbonização para remoção do corante PR5.

A Figura 9 representa a superfície de resposta do carvão ativado produzido nas temperaturas de 500°C, 700°C e 900°C durante o tempo de exposição de 10, 15 e 20 minutos respectivamente, na adsorção do corante AM pelo carvão ativado. É possível observar que os melhores índices de adsorção para o corante AM encontram-se também para o tempo de processo de 10 minutos que apresentou um valor de eficiência de remoção superior a 80% do corante da solução.

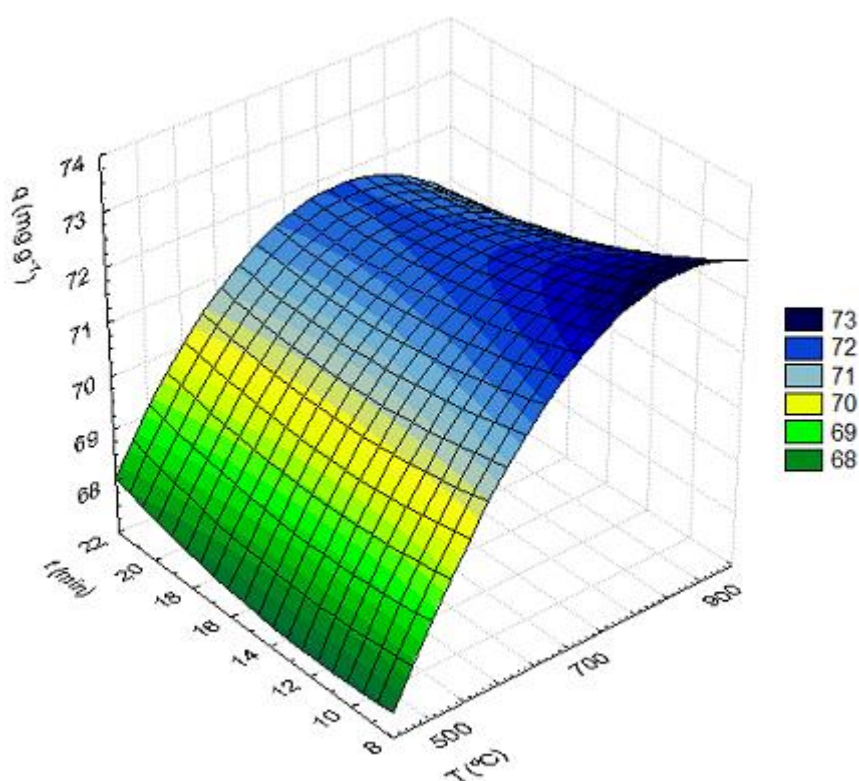


Figura 9. Superfície de resposta do carvão ativado produzido em diferentes temperaturas e tempos de carbonização para remoção do corante AM.

A adsorção do corante AM obteve menor variação do tempo de 10 minutos em relação ao tempo de 15 minutos, não apresentando diferença significativa na adsorção (Figura 9). Observa-se também que há uma tendência de aumento da remoção do corante de acordo com a redução do tempo de carbonização para as temperaturas mais elevadas, pois a amostra apresentava perda de capacidade adsorptiva em função do maior tempo de exposição no forno.

A maior eficiência e sustentabilidade na realização do carvão ativado produzido utilizando caroços de pêssigo como material precursor optou-se pela temperatura de 700°C durante o tempo de exposição no forno de 10 minutos. A

temperatura de 700°C apresentou pouca variação para o mesmo carvão produzido a temperatura de 900°C, desta forma a produção do carvão em menor temperatura significa uma redução do gasto energético, reduzindo assim, também o seu custo. Na produção de carvão ativado a partir de resíduos agrícolas como noz de macadâmia, semente de goiaba e caroço de pêssego, utilizando ZnCl_2 foram utilizadas temperaturas superiores a 700°C (OLIVEIRA, 2008; ROCHA, 2006). Contudo, nosso trabalho demonstrou que a temperatura a 700°C obteve alta remoção dos corantes em estudo, e também pelo menor gasto de energia elétrica, é a melhor eficiência energética e técnica.

A temperatura empregada no processo relaciona-se diretamente com as características do carvão ativado produzido, pois a porosidade tende a aumentar de acordo com a temperatura de pirólise, seguindo a tendência geral observada para diferentes materiais precursores (KOOKANA et al., 2011).

Com o interesse de caracterizar o carvão ativado escolhido a partir da metodologia de superfície de resposta, foram analisados os dados de densidade, teor de umidade, cinzas e pH. O rendimento obtido para a produção do carvão ativado de caroço de pêssego foi de $25,96 \pm 1,51\%$. A caracterização também foi realizada para os diferentes materiais utilizados no processo produtivo e para o carvão ativado comercial (Tabela 4).

Tabela 4. Propriedades físico-químicas do material *in natura* (caroço de pêssego em natura), Carvão (caroço carbonizado), CA 700°C (carvão ativado à 700°C durante 10 minutos) e CA Comercial.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Umidade (%)	Cinzas (%)	pH
<i>in natura</i>	$1,73 \pm 0,03$	$13,71 \pm 0,13$	$0,38 \pm 0,26$	$4,05 \pm 0,54$
Carvão	$0,36 \pm 0,02$	$4,12 \pm 0,12$	$1,23 \pm 0,01$	$5,14 \pm 0,26$
CA (700°C)	$0,39 \pm 0,02$	$8,58 \pm 0,32$	$2,73 \pm 0,68$	$6,14 \pm 0,26$
CA Comercial	$0,43 \pm 0,04$	$6,32 \pm 0,64$	$2,08 \pm 0,27$	$8,78 \pm 0,32$

De acordo com um estudo conduzido por Fonseca (2013) o carvão ativado com Cloreto de Zinco de borra de café produzido em cápsula de porcelana obteve um valor de pH médio de 5,34 enquanto que o produzido em reator de quartzo obteve um valor médio de pH 5,25 no processo. Desta forma, o carvão ativado produzido em mufla obteve um valor superior de pH quando comparado ao estudo.

O mesmo trabalho ressalta que é comum carvão ativado com Cloreto de Zinco apresentar pH inferior ao de carvão ativado com Hidróxido de Potássio.

O carvão ativado produzido com ZnCl_2 também apresenta rendimento superior quando comparado ao processo de ativação com KOH. O Cloreto de Zinco produziu carvões com maior rendimento e esse resultado pode ser comparado a estudos semelhantes utilizando diferentes materiais precursores onde o rendimento com o agente ZnCl_2 foi superior a 25% para todos os trabalhos conduzidos (FONSECA, 2013; KARAM, 2011; OLIVEIRA, 2008). Além disso, outro trabalho realizado por Youssef et al. (2003), que produziu carvão ativado a partir de espiga de milho demonstrou que a eficiência do ZnCl_2 como agente ativador apresenta-se também na área superficial específica (ASE) do carvão ativado. Os resultados deste estudo mostraram que os carvões ativados com H_2SO_4 têm área superficial na ordem de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ enquanto que os carvões ativados com ZnCl_2 apresentaram uma área superficial de aproximadamente $700\text{-}900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Um estudo realizado por Barros (2001) apresentou a caracterização para diferentes materiais adsorventes. Dentre eles, destacam-se carvão “schungite” e o carvão ativado comercial. O estudo demonstrou valores de pH de 4,21 e 9,67 para o carvão schungite e para o carvão ativado comercial, respectivamente. Também foram analisados os valores de densidade de cada material onde o carvão “schungite” obteve um valor de $2,36 \text{ g cm}^{-3}$ e carvão ativado comercial com densidade $1,44 \text{ g cm}^{-3}$. Os valores encontrados no estudo descrito se aproximam dos valores apresentados no presente estudo.

O procedimento de análise das propriedades químicas do carvão, como o pH e natureza da superfície do mesmo apresentam-se como importantes ferramentas na identificação das propriedades do carvão ativado que estão sendo determinantes no processo de adsorção. O conhecimento das propriedades do carvão ativado informam sobre a especificidade da relação adsorvato-adsorvente (ALVES, 2007)

Para compreensão das propriedades adsorptivas do carvão ativado produzido no presente estudo foram realizados teste de adsorção para verificar o percentual de remoção dos corantes para os diferentes materiais utilizados na produção do carvão ativado em comparação ao carvão ativado granulado comercial (Figura 10).

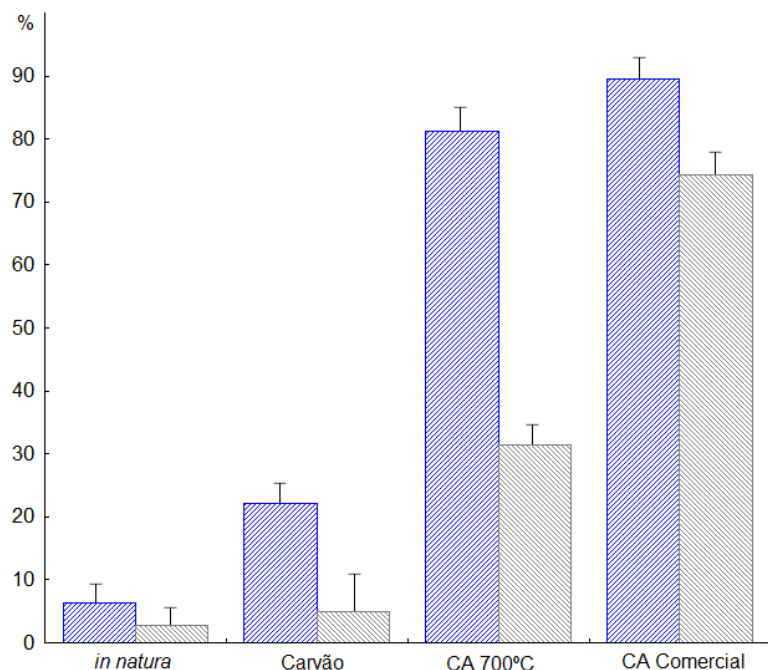


Figura 10. Percentual de remoção dos corantes AM e PR5 pelo *in natura* (caroço de pêssego em natura), Carvão (caroço carbonizado), CA 700°C (carvão ativado à 700°C durante 10 minutos) e CA Comercial (carvão ativado comercial) após 24h sob agitação constante de 120 RPM.

É possível observar que a ativação do material desempenhou um importante papel na capacidade adsorptiva do carvão ativado. A ativação visa à remoção dos compostos que possam obstruir os poros, logo a realização desta etapa se faz necessária para maior eficiência adsorptiva do material (ROCHA et al., 2006). Segundo Alves (2007) o processo de ativação resulta no aparecimento de uma alta área superficial específica no material, com valores variando entre 300 e 2500 m²g⁻¹ responsáveis pelas propriedades adsorptivas apresentadas por cada carvão ativado.

4.2. Cinética de Adsorção

Os dados experimentais foram ajustados aos três modelos apresentados na Tabela 2, para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de cinética e também para estimar os parâmetros dos modelos cinéticos. Os resultados demonstram que o melhor ajuste para os corantes PR5 e AM foi o modelo Pseudo-primeira Ordem e Pseudo-segunda Ordem respectivamente. O estudo cinético para o tratamento de efluentes torna-se importante devido aos dados informados sobre o mecanismo do processo de adsorção como, por exemplo, a quantidade removida em relação ao tempo sendo de grande relevância na projeção de uma ETE (CRINI; BADOT, 2008; VAGHETTI et al., 2009). A Tabela 5 apresenta os parâmetros e a qualidade do ajuste para a adsorção dos corantes PR5 e AM.

Os valores do coeficiente de determinação (R^2) e do erro médio relativo (EMR) demonstram o modelo Pseudo-primeira Ordem foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados de cinética de adsorção do corante PR5 (Tabela 5). Com o auxílio da Figura 11, é demonstrado à adsorção do corante PR5 ajustada ao modelo cinético de Pseudo-primeira Ordem. Deste modo, este modelo cinético pode ser utilizado para representar os dados experimentais da adsorção do corante PR5 pelo carvão ativado produzido no presente estudo.

Tabela 5. Parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção dos corantes.

Modelos Cinéticos	PR5	AM
Pseudo-primeira Ordem		
q1 (g gm ⁻¹)	45,3951	68,3801
k1 (min ⁻¹)	0,1037	0,1607
R ²	0,9897	0,9929
EMR (%)	12,6455	5,1465
Pseudo-segunda Ordem		
q2(mg g ⁻¹)	57,2120	79,7784
k2 (min ⁻¹)	0,0017	0,0023
R ²	0,9790	0,9942
ERM (%)	17,4049	4,2707
Elovich		
a (mg g ⁻¹)	0,0634	0,0566
b (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	7,0301	25,2096
R ²	0,9615	0,9801
ERM (%)	22,2701	6,3275

A Figura 11 demonstra os valores experimentais obtidos para a adsorção do corante PR5 ajustados ao modelo cinético de Pseudo-primeira Ordem.

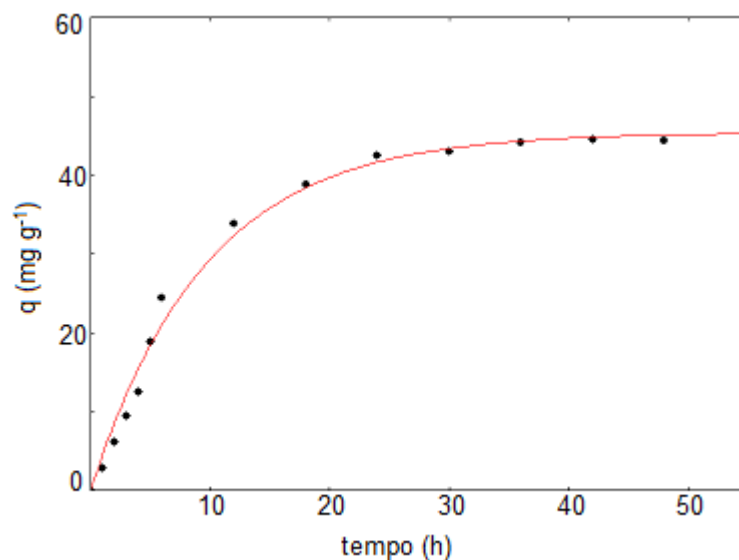


Figura 11. Dados experimentais da adsorção do corante PR5 ajustados ao modelo cinético Pseudo-primeira Ordem ($R^2 = 0,9897$).

Já para o corante AM, o modelo cinético de Pseudo-segunda Ordem foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais da cinética de adsorção do corante AM e também o menor erro relativo médio (ERM) (Tabela 5). Além disso, quando aplicados os dados com o corante AM ajustados ao modelo cinético de segunda ordem, exemplificam o melhor ajuste (Figura 10).

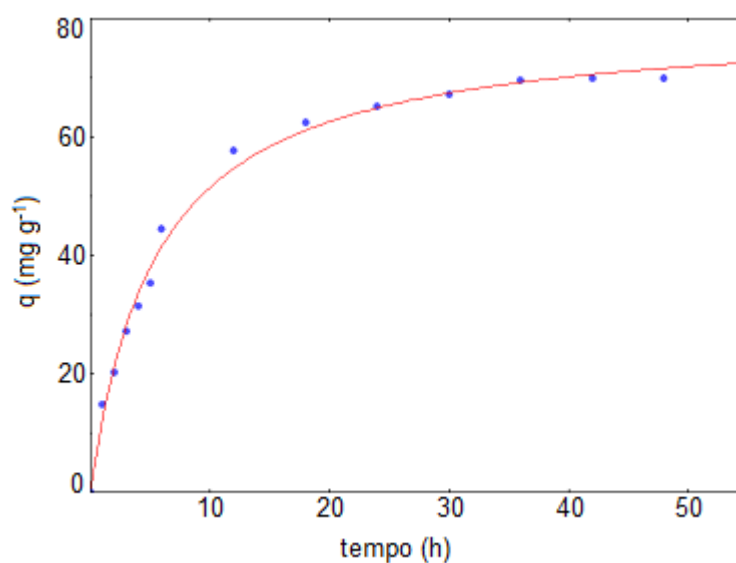


Figura 12. Dados experimentais da adsorção do corante AM ajustados ao modelo cinético Pseudo-segunda Ordem ($R^2 = 0,9942$).

Um estudo conduzido por Paiva (2015) demonstrou que os resultados dos parâmetros do estudo cinético e os coeficientes de correlação (R^2) que melhor se ajustaram para o material adsorvente utilizado, bagaço de caju (BC) e bagaço de caju da produção de xilitol (BCX) também foram de Pseudo-segunda Ordem e Pseudo-primeira-ordem respectivamente. Entretanto o estudo conduzido por Cionek (2015) demonstrou que o modelo cinético que melhor representou os dados experimentais da cinética de adsorção do carvão ativado de babaçu foi o modelo de Pseudo-segunda Ordem.

Na adsorção do corante AM, diferentes estudos demonstraram em seus resultados que o Modelo de Pseudo-segunda Ordem também foi o de melhor ajuste aos dados experimentais (AUTA; HAMMED, 2014; GUPTA et al., 2014)

Neste contexto, quando o modelo cinético de Pseudo-segunda Ordem representa a cinética, o mecanismo predominante no processo pode ser a adsorção química. O comportamento pode estar relacionado à menor competição para os sítios de adsorção na superfície com concentração mais baixa. Em concentrações mais elevadas, a competição para os sítios ativos da superfície será elevada, conseqüentemente, menores quantidades de adsorção serão obtidas (HO; MCKAY, 1999).

Apesar do processo de adsorção em carvão ativado apresentar uma eficiência significativamente maior do que outros materiais, a adsorção de corantes de caráter catiônico é um fator limitante. A razão desta limitação se dá devido à carga ser positiva e isso se apresenta independente do material adsorvente utilizado (KUNZ et al., 2002). Entretanto, o presente estudo apresentou uma boa correlação dos dados experimentais ao ajuste dos modelos cinéticos para os dois corantes, especialmente para o corante AM.

Segundo Immich (2006), para o alcance da eficiência, é necessária a escolha de um adsorvente com alta capacidade, durabilidade, disponibilidade no ambiente e baixo custo de obtenção. Neste aspecto, a adsorção com o carvão ativado produzido utilizando caroço de pêssego, apresenta-se como uma alternativa econômica bastante eficaz.

4.3. Isoterma de Adsorção

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas isotérmicas e estimar os parâmetros para a adsorção dos corantes PR5 e AM (Tabela 6).

Tabela 6. Parâmetros de Isoterma de Langmuir e Freundlich e coeficientes de ajuste para adsorção dos corantes PR5 e AM pelo carvão ativado.

Isotermas	PR5	AM
Langmuir		
q_{\max} (mg g ⁻¹)	73,183	50,119
$b \times 10^3$ (L mg ⁻¹)	0,073	0,012
R^2	0,974	0,963
EMR (%)	1,791	4,325
Freundlich		
$K_F [(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}]$	18,389	2,248
n	3,631	1,863
R^2	0,992	0,993
EMR (%)	0,924	1,877

O modelo de Freundlich foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais para os dois corantes utilizados no estudo (Tabela 6). Para o corante PR5, o modelo de Freundlich apresentou resultados de R^2 de 0,99 e EMR de 0,9%, sendo melhor que o modelo de Langmuir com valores de R^2 de 0,97 e EMR de 1,791% (Tabela 6). Deste modo, o modelo pode ser empregado para representar os dados experimentais, descrever a capacidade de adsorção e também estabelecer as quantidades requeridas. A Figura 13 demonstra os valores experimentais obtidos para os corantes ajustados ao modelo de Freundlich.

O conhecimento do equilíbrio de adsorção constitui a etapa inicial nas investigações do uso de um adsorvente em um processo de separação. As isotermas são úteis para descrever a capacidade de adsorção, selecionar o adsorvente mais adequado, bem como para estabelecer as quantidades requeridas numa determinada aplicação (KINNIBURGH, 1986).

De acordo com os dados descritos na Tabela 6, o modelo de Isoterma de Freundlich ($R^2 > 0,99$ e $EMR < 0,9\%$) foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados

para o corante PR5. A Figura 13 demonstra os valores experimentais obtidos para o corante empregado ajustados ao modelo de Isoterma de melhor ajuste.

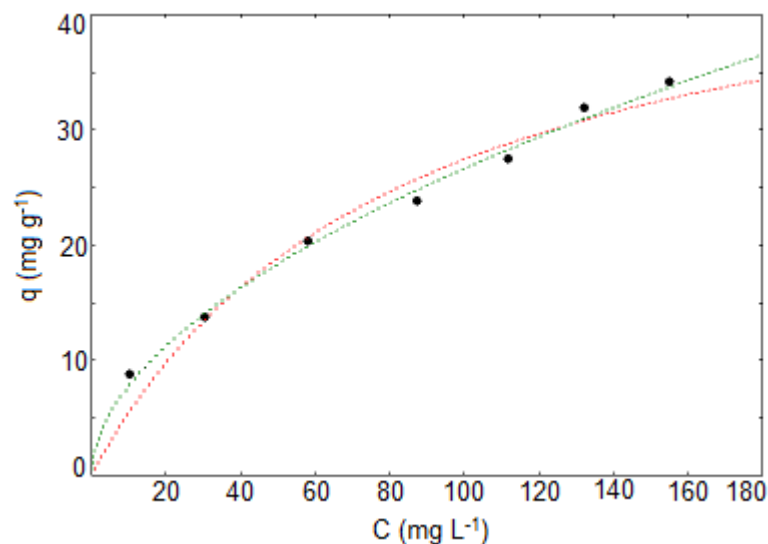


Figura 13. Dados experimentais da adsorção do corante PR5 ajustados ao (---) Modelo de Isoterma Langmuir e (---) Modelo de Isoterma Freundlich ($T = 25^{\circ}\text{C}$).

Conforme os dados descritos na Tabela 6, o modelo de Isoterma de Freundlich ($R^2 > 0,99$ e $\text{EMR} < 2\%$) foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais para a adsorção do corante AM. A Figura 14 demonstra os valores experimentais obtidos para o corante empregado ajustados ao modelo de Isoterma de melhor ajuste.

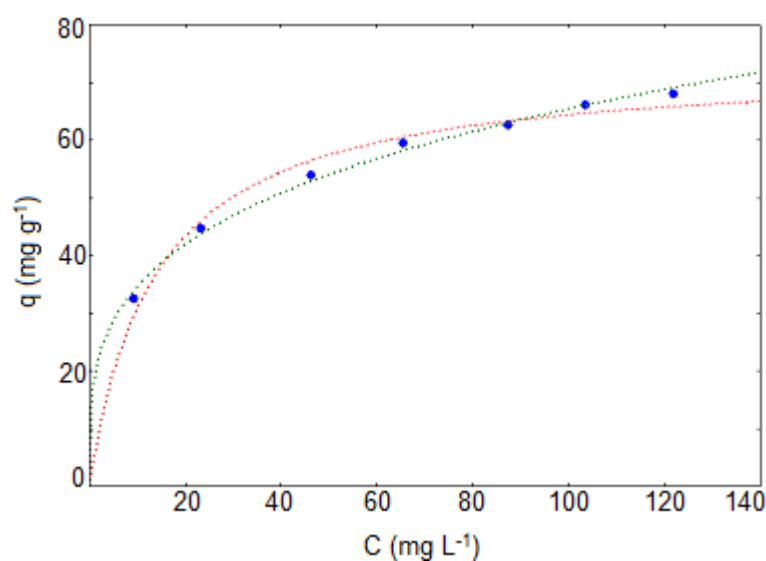


Figura 14. Dados experimentais da adsorção do corante AM ajustados ao (---) Modelo de Isoterma Langmuir e (---) Modelo de Isoterma Freundlich ($T = 25^{\circ}\text{C}$).

As isotermas de adsorção, para o carvão ativado utilizando Babaçu como material precursor, foram melhores ajustadas ao modelo de Freundlich para todas as temperaturas aplicadas. As isotermas a 20°C, 30°C e 40°C obtiveram valores de R^2 de 0,961; 0,9904 e 0,9950, respectivamente (CIONEK, 2015). O mesmo resultado foi obtido no estudo realizado para o endocarpo da macadâmia impregnado e carbonizado que demonstrou que o Modelo de Isoterma de Freundlich melhor se ajustou aos dados (ROCHA, 2006).

De acordo com Paiva (2015) a equação de Freundlich é uma equação empírica usada para descrever sistemas heterogêneos e de adsorção reversível, que não se restringe a formação da monocamada. Enquanto, a Isoterma de Langmuir é aplicável aos sistemas de adsorção homogêneos.

Como já proposto anteriormente, a Isoterma de Freundlich é utilizada para sistemas heterogêneos com interação entre as moléculas adsorvidas. De acordo com o parâmetro $1/n$, conforme pode ser observado na Tabela 6, quanto maior o valor de $1/n$, maior a tendência ao ajuste de Freundlich. Nota-se que o valor de n próximo de 1 indica uma forte afinidade. Essa forte afinidade permite inferir que a saturação do adsorvente ainda não está próxima e que, portanto, em uma solução de maior concentração inicial, a capacidade de adsorção pode ser ainda maior.

É importante ressaltar que a principal diferença entre esses dois modelos é que Freundlich não prevê a saturação do adsorvente, contrário a Langmuir. Essas duas equações se ajustam à maioria dos sistemas, mas há suposições de que Freundlich representa melhor os sistemas com efluentes reais.

Analisando os resultados obtidos para os coeficientes de correlação, é possível afirmar que as amostras se adaptaram bem aos dois modelos, ou seja, houve formação de monocamadas e também de multicamadas. Entretanto para ambos os corantes, amostras apresentaram um melhor ajuste ao modelo de Isoterma de Freundlich.

Portanto, em uma visão geral, os resultados evidenciados pelo modelo de Isoterma de Freundlich apresentam uma boa descrição dos equilíbrios obtidos, os quais demonstram os maiores coeficientes de correlação.

4.4. Tratamento de Efluente Têxtil

É possível observar o comportamento do espectro de absorção, da remoção de cor do efluente têxtil pelo carvão ativado produzido de caroço de pêssago, para a solução de efluente proveniente do tanque de equalização não tratado e também para o efluente após o respectivo tratamento com carvão ativado (Figura 14). Os resultados obtidos no presente estudo demonstraram a diminuição da intensidade de absorção no efluente tratado. É possível observar que os valores de absorbância ficam bem inferiores em relação ao efluente bruto.

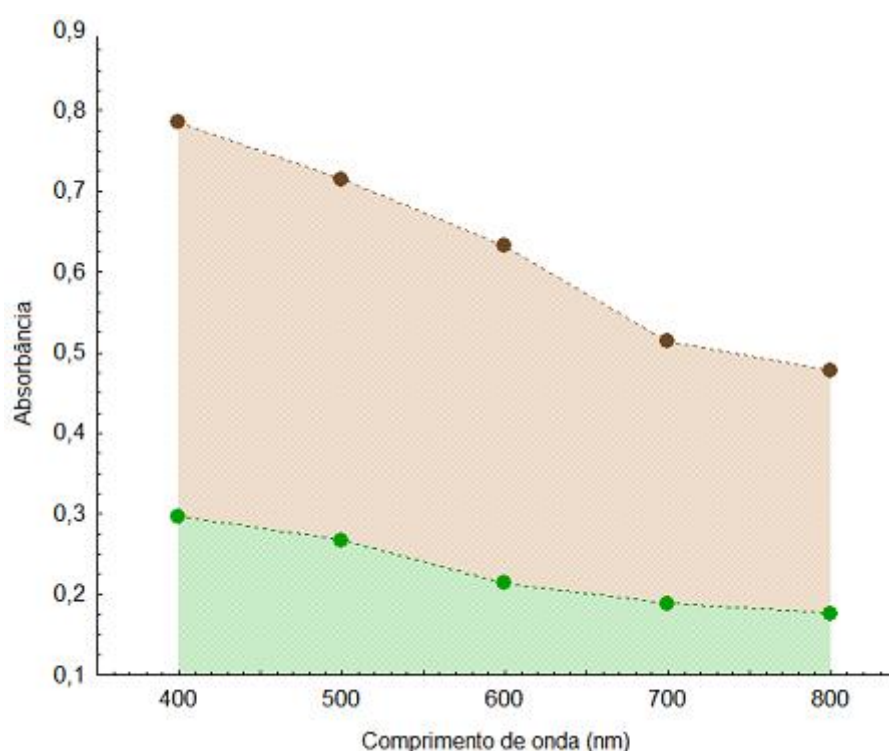


Figura 15. Espectros de absorção UV-Visível para Efluente Bruto; Efluente Tratado com carvão ativado de caroço de pêssago após 24h que foram mantidos sob agitação constante.

Os resultados obtidos no presente estudo demonstraram a diminuição da intensidade de absorção no efluente tratado. É possível observar que os valores de absorbância ficam bem inferiores em relação ao efluente bruto.

Os resultados de eficiência para a remoção de cor no efluente têxtil para o comprimento de onda $\lambda = 665$ nm (AM) e $\lambda = 598$ nm (PR5) utilizados para os corantes empregados no presente estudo demonstram ser 59,14% para AM e de 63,69% PR5 no efluente têxtil. Sendo a eficiência média do processo completo de

remoção da cor do efluente superior a 62%. Os valores de eficiência de remoção dos corantes PR5 e AM em solução encontrada no presente estudo foram 56,60% e 86,75% respectivamente. Desta forma, o resultado encontrado para remoção da coloração do efluente têxtil apresenta-se próximo aos valores obtidos para o estudo com os corantes após 24 horas de processo.

Os corantes normalmente são recalcitrantes, ou apresentam uma cinética de degradação muito lenta para os materiais adsortivos normalmente empregados frente aos processos de tratamentos biológicos convencionais, resultando ao final do tratamento, em efluentes com uma coloração ainda muito intensa (OLIVEIRA, 2008). Se a coloração dos efluentes do tingimento pudesse ser totalmente eliminada, através de um processo eficiente de adsorção, estes poderiam ser reutilizados para outros processos como enxágues, limpeza ou tingimento, com consequência na economia de consumo de água da indústria (QUADROS, 2005).

O uso da adsorção com carvão ativado, como método de tratamento de efluentes contendo corantes, tem sido interesse de diferentes pesquisadores. Entretanto, o caráter de especificidade entre o adsorbato e adsorvente leva a necessidade de ampliação de estudos com aplicação em efluentes reais.

Sob este cenário, o carvão ativado produzido com caroços de pêssego apresentou uma eficiente remoção da coloração no efluente têxtil, demonstrando assim, que esta alternativa poderia ser empregada no aproveitamento de água para os demais processos dentro da indústria.

5. CONCLUSÃO

O presente estudo analisou o potencial da utilização de caroço de pêssego como material precursor para a produção de carvão ativado. Os resultados demonstraram-se positivos para a produção do carvão ativado bem como da caracterização que se apresentou próximas às características de outros estudos. Com relação à metodologia de superfície de resposta, os resultados demonstram que a melhor temperatura para o processo de carbonização é de 700°C e que o melhor tempo empregado no processo é de 10 min.

A amostra de carvão ativado a 700°C apresentou um índice superior a 93% de eficiência na adsorção do corante AM e um valor de aproximadamente de 60% de eficiência na adsorção do corante PR5. Isto caracteriza um amplo potencial de utilização, mas com uma eficiência maior na adsorção do corante AM.

Os resultados do teste de adsorção do carvão foram muito satisfatórios e próximos dos valores alcançados pelo carvão ativado granulado comercial. Sobre a cinética de adsorção, o modelo de melhor ajuste foi o modelo de Pseudo-primeira Ordem para o corante PR5 e o modelo cinético de Pseudo-segunda Ordem para o corante AM. Entretanto para o ajuste dos dados experimentais aos modelos de Isoterma, o modelo de Freundlich apresentou-se com o melhor ajuste para ambos os corantes utilizados no estudo.

O carvão ativado apresentou bons resultados quanto à capacidade de adsorção da cor, para a maioria dos corantes presentes, no tratamento de efluentes provenientes da indústria têxtil. Desta forma, os resultados obtidos no presente estudo indicam que o resíduo apresenta um elevado potencial na produção de carvões ativados para uso no tratamento de efluentes contendo corantes, e também proporciona um interesse econômico na transformação de um problema ambiental - resíduo de caroço de pêssego - em um produto com alto valor econômico agregado como o carvão ativado, produzido a partir de uma fonte renovável.

6. REFERÊNCIAS

- AHMADPOUR.; DO, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 471-479, 1996.
- AHMARUZZAM, M. SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of colloid interface science**, v. 287, p. 14-24, 2005.
- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization. **Bioresource technology**, v. 71, n. 2, p. 103-112, 2000.
- AKPA, J. G.; NMEGBU, C. G. J. Adsorption of Benzene on Activated Carbon from Agricultural Waste Materials. **Research Journal of Chemical Sciences** ISSN, v. 2231, p. 606X, 2014.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. Universidade Federal de Alagoas. Maceio, p. 56, 2007.
- ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; GASPAR, C. M. T. B. Active carbons impregnated before activation of olive stones: catalytic activity to remove benzene from gaseous emissions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2, p. 655-659, 2004.
- ANTERINO, S. et al. Adsorção do corante eosina a partir de solução aquosa utilizando cascas de marisco anomalocardia brasileira. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 8277-8284, 2015.
- AOAC INTERNATIONAL. **Official methods of analysis**. 16^a ed., 3^a rev. Gaithersburg: Published by AOAC International, 1997. v.2, cap. 32, p.1-43.

ARAMI, M. et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. **Journal of Colloid and interface Science**, v. 288, n. 2, p. 371-376, 2005.

ARASTEH, R.; MASOUMI, M.; RASHIDI, A.M.; MORADI, L.; SAMIMI, V.; MOSTAFAVI, S.T. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. **Appl. Surf. Sci.** 2010, 256, 4447.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 352-361, 2014.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit Stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, p. 189–195, 2003.

BANDOSZ, T.J. Activated carbon surfaces in environmental remediation. New Your: **Elsevier**, v. 7, p. 571, 2006.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Meenakshi, 2005.

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M.S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with stream. **Journal of Analytical Applied Perolysis**, v. 82, p. 70-77, 2008.

BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental: o Desafio do Desenvolvimento Sustentável**. Prentice Hall. 2ª edição. 2005.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

CARDOSO, N. F. et al. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, n. 1, p. 92-103, 2011.

CAPUDI, M. **Produção de adsorventes microporosos empregando-se Zeólita exaurida e amido**. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CASTILLA, C. M.; RAMÓN, M. V. L.; MÁRIN, F. C. Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation. **Carbon**, v. 36, p. 1998, 2000

CIONEK, C. A. et al. Avaliação de carvão ativado de babaçu para a adsorção seletiva de corante reativo BF-5G. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 9899-9906, 2015.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. Dissertação em Ciência dos Alimentos. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 115 p. 2010.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a Partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes**. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COUTO, G. M. **Utilização da serragem de Eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados**. Dissertação em Ciência e Tecnologia da Madeira. Universidade Federal de Lavras. p. 115, 2009.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**. v. 33 p.399-447, 2008

CUNICO, P. et al. Adsorção de corante reativo preto 5 em solução aquosa utilizando cinzas leves de carvão. **Key Elements for a Sustainable World: Energy, Water and Climate Change**. São Paulo, 2009.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 2, p. 317-322, 2004.

DANIEL, C. I. L. **Remoção do Fenol em Solução Aquosa por Adsorção em Carvão Activado**. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2009.

DE SALES, P. F.; MAGRIOTIS, Z. M.; ROSSI, M. A. L. S.; RESENDE, R. F.; NUNES, C. A. Optimization by Response Surface Methodology of the adsorption of Coomassie Blue dye on natural and acid-treated clays. **Journal of Environmental Management** . v. 130, p. 417, 2013.

DE SALES, P. F. et al. Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial. **Revista Virtual de Química**, 2015.

DE SOUZA, E. C.; SRUR, SABAA; DE OLIVEIRA, A. U. Produção e avaliação de carvões ativados de cascas de bacuri (*Platonia insignis* Mart.) e coco (*Cocos nucifera*) - Uma alternativa de exploração sustentável. **Journal of Fruits and Vegetables**, v. 1, n. 1, p. 81-87, 2015.

DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 326– 334, 2011.

DINESH, M.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water – A review. **Journal of Hazardous Material** B137, 762-811, 2006.

ERNEST, M.V.; WHITLEY, R.D.; MA, Z.; WANG, N.H.L. Effects of Mass Action Equilibria on Fixed-Bed Multicomponent Ion-Exchange Dynamics. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 212-226, 1997.

FERREIRA, P. C. **Estudos sobre a adsorção do corante reativo preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FIGUEIREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A.; LOUREIRO, J. M. Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental. **Separation and Purification Technology**, v. 20, n. 1, p. 129-141, 2000.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry** v. 57, p. 385, 1906.

FONSECA, A. C. C. **Produção de carvão ativado utilizando como precursor borra de café e sua aplicação na adsorção de fenol**. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013

GARCIA, J. P. A. V. **Síntese e caracterização de carvões ativados de biomassa amilácea, produzidos em fornos de microondas**. 71 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

GONÇALVES, G. C. et al. Produção e caracterização de carvão ativado granulado e bio-óleo a partir dos resíduos da indústria cervejeira. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 8237-8245, 2015.

GONÇALVES, M. et al. “Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso”, **Revista Ciência Agrotécnica**, v. 31, p. 1386-1391, set-out. 2007.

GORGULHO, H. F.; MESQUITA, J. P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Characterization of the surface chemistry of the carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**, v. 46, p. 1544-1555, 2008.

GROFOVA, S. et al. Food crisis, food production and poverty. **Agricultural Economics – Czech**, 2012.

GUIMARÃES, I. S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da Baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm**. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2006.

GOLIN, D. M. Carbono ativado. Curitiba: **Carbomafra**, Informativo Técnico. p. 16, 2002.

GUPTA, V. K. et al. Adsorptional removal of methylene blue by guar gum–cerium (IV) tungstate hybrid cationic exchanger. **Carbohydrate polymers**, v. 101, p. 684-691, 2014.

HAIMOUR, N. M.; EMEISH, S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. **Waste Management**, v. 26, n. 6, p. 651-660, 2006.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOW, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorofenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **J. Hazard. Mater.**, v.147, p.381-394, 2007.

HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**. V. 141, p. 819, 2007.

HAYASHI, J. et al. "Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation", **Carbon**. v. 38. p. 1873-1878. 2000.

HEUMANN, W. L. **Industrial air pollution control systems**. McGraw-Hill Professional Publishing, 1997.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

IBGE. Censo Agropecuário: Lavoura permanente 2013. Disponível em: <www.ibge.gov.br/estadosat> Acesso em: 14 de agosto de 2015.

MMICH, A.P.S. ; MUNDIM, B.C.; SOUZA, S.M.A.G.; SOUZA, A.A.U. **Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de Azadirachta indica como adsorvente**. Dissertação de mestrado, UFSC - 2006.

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponível em <www.iupac.org>. Acesso em: 12 de setembro de 2015.

KAMMRADT, P. B. Remoção de cor de efluente de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada. **Universidade Federal do Paraná**, p. 22, 2004.

KARAM, B. C. D. **Produção e caracterização de carvões ativados (CA) de biomassa amilácea pirolisados em forno de microondas**. 8 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. *Environ. Sci. Technol.* v. 20, p. 895-904, 1986.

KLEINÜBING, J. S. **Remoção de Cádmio, Chumbo e Cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

KO, D. D. K. PORTER, J. F. MCKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed bed sorption of copper and cadmium on bone char. **Water Research**, V. 35, p.3976-3886, 2001.

KOOKANA, R. S. et al. 3 Biochar Application to Soil: Agronomic and Environmental Benefits and Unintended Consequences. **Advances in agronomy**, v. 112, n. 112, p. 103-143, 2011.

KUNZ, A., et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society** v.40, p.1361, 1918.

LIMA, Veronica Bocalon. **Remoção do ácido mefenâmico em solução aquosa com carvão ativado em pó e via oxidação com cloro**. 2014. 100 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Bauru, 2014.

LOPES, T. J. et al. Obtenção de carvão adsorvente oriundo da casca de pequi (Caryocar brasiliense) e sua aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil através do processo de adsorção. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, n. 2, p. 1482-1492, 2015.

LUA, A. C.; YANG, T. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. **Journal of colloid and interface science**, v. 274, n. 2, p. 594-601, 2004.

MACEDO, J. S. **Aproveitamento dos resíduos do beneficiamento de fibras de coco na obtenção de um eco-material: carbono ativado mesoporoso**. Dissertação em Química. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 73 p. 2005.

MATIAS, R. G. P. et al. Características físicas e químicas de pêssego em função da altura de inserção na planta. **Comunicata Scientiae**, v. 5, n. 4, p. 435-440, 2014

MOCELIN, C. **Pirólise de Lodo de Esgoto Sanitário: Produção de Adsorventes e óleos Combustíveis**. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n.1, p.83-94, 2004

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. **Revista e portal meio filtrante**. São Paulo. Edição 22. Ano V, 2006.

NARSRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J. Production of Micro and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. **Carbon**, v. 38, p. 1905-1915, 2000.

NIEDERSBER, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (Aleurites Fordii), resíduo do processo de produção de óleo**. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental. Outubro 2012.

ODUBIYI, O. A.; AWOYALE, A. A.; ELOKA-EBOKA, A. C. Wastewater Treatment with Activated Charcoal Produced from Cocoa Pod Husk. **Int. J. Environ. Bioener**, v. 4, n. 3, p. 162-175, 2012.

OLIVEIRA, L. R. **Remoção de alumínio em sistema contínuo por adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. p.121, 2014.

OLIVEIRA, M. P. **Obtenção, caracterização e aplicações de carvão ativado a partir de caroços de pêssegos**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.

ÖZACAR, M. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite. **Adsorption**, v. 9, n. 2, p. 125-132, 2003.

ÖZACAR, M; ŞENGİL, İ. A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 7, p. 791-795, 2005.

PAGNANELLI, F.; VEGLIÒ, F.; TORO, L. Modelling of the acid-base properties of natural and synthetic adsorbent materials used for heavy metal removal from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 54, p. 905-915, 2004.

PAIVA, L. A. et al. Estudo do aproveitamento do bagaço de caju residual da produção de xilitol como adsorvente do corante Reativo Azul BF-R. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 8269-8276, 2015.

PANIC, V. V., VELICKOVIC, S. J. Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis. **Sep. and Purif. Tech.**, v. 122, p. 384-394. 2014.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O.I.; STAVITSKAYA. Acid-base characteristics of carbon adsorbents, determined by potentiometric titration. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 77, n. 8, p. 1263-1267, 2004.

QUADROS, S. S. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão. 2005.105 f, il.** 2007. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado)-Universidade Regional de Blumenau, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-Graduação em Química, Blumenau, 2005.

QI, J. et al. Adsorption of phenolic compounds on micro-and mesoporous rice husk-based active carbons. **Materials Chemistry and Physics**, v. 87, n. 1, p. 96-101, 2004.

REINOSO, F. R.; SÁBIO, M. M.; Textural and Chemical Characterization of Microporous Carbons. **Advances in Colloid and Interface Science** 76, p. 271–294, 1998.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Disponível em:< <http://www.mma.gov.br/conama/>>. Acesso em 03 de outubro de 2015. v. 28, 2005.

REZAEI, A. et al. Photocatalytic decomposition of gaseous toluene by TiO₂ nanoparticles coated on activated carbon. Iranian **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 5, n. 4, p. 305-310, 2008.

ROCHA, W. D. **Carvão aditivado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Dissertação de mestrado. p. 106. Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia de Minas. Graduação em Engenharia mineral. Ouro Preto, 2006.

ROCHA, W. D. et al. "Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz de macadâmia e de semente de goiaba", **Revista Escola de Minas**. v. 59. p. 409-414. out-dez 2006.

RODRIGUES, C. C. **Contribuição ao estudo do tratamento do gás amoníaco por adsorção em leito fixo de carvão ativado**. Tese de Doutorado. PPG-EQ/DEQ/UFGar. São Carlos, p. 134, 2002.

RODRÍGUES-REINOSO, F. **The role of carbon materials in heterogeneous catalysis**. Carbon, v. 36, n. 3, p. 159-175, 1998.

ROZADA, F. et al. Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: production and optimization. **Journal of hazardous materials**, v. 124, n. 1, p. 181-191, 2005.

SANTOS, M. M. M. et al. Avaliação do uso de carvão ativado preparado a partir de palha de coqueiro para adsorção de fenol de soluções aquosas. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 14880-14887, 2015.

SATO, G. S. Produção de pêssegos de mesa e para indústria no Brasil. **Informações Econômicas**, São Paulo, v.31, n. 6, p. 61-63, 2001.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo - Paraná, p. 93, 2008.

SCORZA, R. Peach and apricot. In: BARRETT, SOMOGY e RAMASWAMY (Ed.) **Processing fruits: science and technology**. 2. ed. New York: CRC Press, p.481-483, 2005.

SEBRAE. Agência Sebrae de notícias RS. Disponível em: <www.interjornal.com.br> Acessado em: 20 de agosto de 2015.

SENTHILKUMAAR, S. et al. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 78-82, 2005

SHEN, W. H.; ZHENG, J. Preparation of mesoporous carbon from commercial activated carbon with steam activation in the presence of cerium oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, p. 467-473, 2003.

SILVA, M. V. R. **Adsorção de cromo hexavalente por carvão ativado granulado comercial na presença de surfactante aniônico (LAS)**. Dissertação de mestrado. p. 80. Universidade Federal do Pará. Belém 2012

SLEJKO, Fr L. **Adsorption technology. A step-by-step approach to process evaluation and application**. New York; Basel: Dekker, 1985.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I.Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, Julho/Setembro, vol. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.

SRICHAROENCHAikul, V. et al. Preparation and Characterization of Activated Carbon from the Pyrolysis of Physic Nut (*Jatropha curcas* L.) **Waste, Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 31-37, 2007.

STACHIW, J. D.; PETERS, Donald. Alumina ceramic 10 in flotation spheres for deep submergence ROV/AUV systems. In: **Oceans, 2005**. Proceedings of MTS/IEEE. IEEE, p. 164-171, 2005.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 79–85, 2005.

SUDARYANTO, Y.; HARTONO, S. B.; IRAWATY, W.; HINDARSO, H.; ISMADJI, S. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 5, p. 734-739, 2006.

SUZUKI, M. **Adsorption engineering**. Kodansha. Tokyo: Elsevier, Chemical engineering monographs, 1990

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. **Desalination**, v. 225, n. 1, p. 13-28, 2008.

TOLEDO, B. L., GARCIA, M. A. F., UTRILLA., J. R., CASTILLA, C. M. FERNÁNDEZ F.J.V., Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry, **Environ. Sci. Technol.**, v.39, p. 6246, 2005

TSCHARNTKE, T. et al. Global food security, biodiversity conservation and the future of agricultural intensification. **Biological conservation**, v. 151, n. 1, p. 53-59, 2012.

VAGHETTI, J. C. P. et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution. **Separation Science and Technology**, v. 44, n. 3, p. 615-644, 2009.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.

VASQUES, A. R. **Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis**. 130 f. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

ZANONI, M. V. B., CARNEIRO, P. A. "O descarte dos corantes têxteis", **Ciência Hoje**, v.29, p. 61, 2006

WANG, S.; NG, C. W.; WANG, W.; Li, Q.; HAO, Z. Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**. v. 197, p. 34, 2012.

YAGMUR, E.; OZMAK, M.; AKTAS, Z. A Novel Method for Production of Activated Carbon from Waste Tea by Chemical Activation with Microwave Energy. **Fuel**, v. 87, n. 15-16, p. 3278-3285, 2008.

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and applications**. New Jersey. John Wiley & Sons, 2003

YAO, Y.; Xu, F.; CHEN, M.; Xu, Z.; ZHU, Z. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. **Bioresour. technol.** p.101, 2010.

YOUSSEF, A. M. et al. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium (II) ions, **Colloids and surfaces**. n. 235, p. 153. 2003.

APÊNDICES

Apêndice 1. Resultados obtidos para construção da superfície de resposta do carvão ativado produzido com diferentes temperaturas e tempos de carbonização para remoção do corante PR5.

Amostra	T (°C)	t (min)	pH	Abs	Cf (mg/L)	q (mg/g)	Eficiência
branco	-	-	-	1,419	49,989	-	-
1	500	10	4	0,783	27,356	33,966	45,3%
2	500	10	6	0,794	27,747	33,379	44,5%
3	500	10	8	0,809	28,281	32,578	43,4%
4	500	15	4	0,779	27,214	34,180	45,6%
5	500	15	6	0,788	27,534	33,699	44,9%
6	500	15	8	0,805	28,139	32,792	43,7%
7	500	20	4	0,772	26,964	34,553	46,1%
8	500	20	6	0,781	27,285	34,073	45,4%
9	500	20	8	0,803	28,068	32,899	43,9%
10	700	10	4	0,624	21,698	42,454	56,6%
11	700	10	6	0,657	22,872	40,692	54,3%
12	700	10	8	0,667	23,228	40,158	53,5%
13	700	15	4	0,633	22,018	41,973	56,0%
14	700	15	6	0,662	23,050	40,425	53,9%
15	700	15	8	0,673	23,441	39,838	53,1%
16	700	20	4	0,639	22,231	41,653	55,5%
17	700	20	6	0,671	23,370	39,945	53,3%
18	700	20	8	0,683	23,797	39,304	52,4%
19	900	10	4	0,623	21,662	42,507	56,7%
20	900	10	6	0,621	21,591	42,614	56,8%
21	900	10	8	0,627	21,804	42,294	56,4%
22	900	15	4	0,628	21,840	42,240	56,3%
23	900	15	6	0,658	22,907	40,639	54,2%
24	900	15	8	0,671	23,370	39,945	53,3%
25	900	20	4	0,621	21,591	42,614	56,8%
26	900	20	6	0,655	22,801	40,799	54,4%
27	900	20	8	0,665	23,157	40,265	53,7%

Apêndice 2. Resultados obtidos utilizados para construção da superfície de resposta do carvão ativado produzido com diferentes temperaturas e tempos de carbonização para remoção do corante AM.

Amostra	T (°C)	t (min)	pH	Abs	Cf (mg/L)	q (mg/g)	Eficiência
branco	-	-	-	5,098	49,801	-	-
1	500	10	4	1,008	9,859	60,211	80,3%
2	500	10	6	0,988	9,664	60,504	80,7%
3	500	10	8	0,966	9,449	60,826	81,1%
4	500	15	4	1,019	9,967	60,050	80,1%
5	500	15	6	0,994	9,723	60,416	80,6%
6	500	15	8	0,976	9,547	60,680	80,9%
7	500	20	4	1,024	10,016	59,977	80,0%
8	500	20	6	0,998	9,762	60,357	80,5%
9	500	20	8	0,979	9,576	60,636	80,8%
10	700	10	4	0,993	9,713	60,431	80,6%
11	700	10	6	0,972	9,508	60,738	81,0%
12	700	10	8	0,939	9,186	61,222	81,6%
13	700	15	4	1,003	9,811	60,284	80,4%
14	700	15	6	0,978	9,566	60,650	80,9%
15	700	15	8	0,941	9,205	61,192	81,6%
16	700	20	4	1,004	9,820	60,270	80,4%
17	700	20	6	0,979	9,576	60,636	80,8%
18	700	20	8	0,956	9,352	60,973	81,3%
19	900	10	4	0,972	9,508	60,738	81,0%
20	900	10	6	0,948	9,273	61,090	81,5%
21	900	10	8	0,912	8,922	61,617	82,2%
22	900	15	4	0,984	9,625	60,563	80,8%
23	900	15	6	0,976	9,547	60,680	80,9%
24	900	15	8	0,929	9,088	61,368	81,8%
25	900	20	4	1,025	10,025	59,962	79,9%
26	900	20	6	1,005	9,830	60,255	80,3%
27	900	20	8	0,989	9,674	60,489	80,7%