

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Uso do carvão de coco de babaçu modificado com ácido cítrico
como adsorvente do azul de metileno utilizado
em experimentos de química analítica

Isabel do Nascimento Silva

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, julho de 2015

ISABEL DO NASCIMENTO SILVA

Uso do carvão de coco de babaçu modificado com ácido cítrico como adsorvente do azul de metileno utilizado em experimentos de Química Analítica

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Nedja Suely Fernandes.

NATAL / RN
2015

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN
Biblioteca Setorial do Instituto de Química

Silva, Isabel do Nascimento.

Uso do carvão de coco de babaçu modificado com ácido cítrico como adsorvente do azul de metileno utilizado em experimentos de química analítica / Isabel do Nascimento Silva. – Natal, RN, 2015.

103 f. : il.

Orientadora: Nedja Suely Fernandes.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Carvão de coco de babaçu – Dissertação. 2. Ácido cítrico – Dissertação. 3. Azul de metileno – Dissertação. I. Fernandes, Nedja Suely. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- Instituto de Química

CDU 543 (043.3)

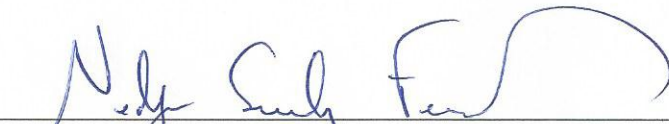
Isabel do Nascimento Silva

USO DO CARVÃO DE COCO DE BABAÇU MODIFICADO COM ÁCIDO
CÍTRICO COMO ADSORVENTE DO AZUL DE METILENO UTILIZADO EM
EXPERIMENTOS DE QUÍMICA ANALÍTICA

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do
Norte, em cumprimento às exigências para
obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 15 de julho de 2015.

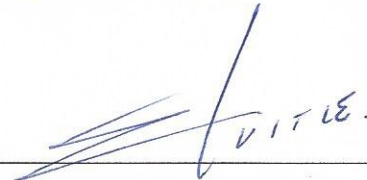
Comissão Examinadora:




Dra. Nedja Suely Fernandes – UFRN (orientadora)



Dra. Ana Paula de Melo Alves – UFRN



Dr. Carlos Alberto Martinez Huitle – UFRN



Dra. Patrícia Mendonça Pimentel – UFRSA

Dedico este trabalho aos meus familiares, em especial à minha mãe que não mediu esforços para que eu pudesse ir em busca dos meus objetivos, incentivando-me e dando-me força nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por me dar força e determinação para desenvolver este trabalho. Obrigada Senhor por caminhares sempre ao meu lado, dando-me forças quando por tantas vezes pensei não ser mais capaz.

A professora Dr^a Nedja Suely Fernandes que me recebeu tão bem no laboratório e me ofereceu a oportunidade de desenvolver este trabalho, acreditando sempre na minha capacidade em realizá-lo. Agradeço por tudo, pela paciência, compreensão, incentivo e em especial pela amizade, levarei todos os seus ensinamentos pelo resto da vida.

Agradeço a minha família pelo acolhimento e apoio, em especial a minha mãe Maria de Jesus pela dedicação, esforço e incentivo durante minha vida acadêmica e por nunca ter medido esforços para que eu pudesse chegar até aqui, sem seu apoio eu jamais teria seguido em frente.

Aos meus amigos de laboratório, Janiele Mayara, Érica Oliveira, Sheila Souza, Eliane Gonçalves e Carlos Carnaúba por todo incentivo, amizade e ensinamento, serei sempre grata pelo companheirismo de vocês.

As minhas amigas da graduação e que levarei por toda vida: Anallicy Paiva, Janiele Mayara, Luana Márcia e Luana Cruz, por tudo que passamos juntas até hoje sem a amizade de vocês as conquistas não teriam o mesmo gosto, serei eternamente grata a Deus por ter colocado vocês em minha vida.

Ao senhor José Humberto Félix pelas amostras de carvão de coco de babaçu vindas do Maranhão.

À Comissão de Apoio Pessoal do Ensino Superior (CAPES) pelo suporte financeiro e ao Instituto de Química, FINEP, CNPQ, FAPERN e PETROBRAS pelo suporte instrumental.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, desde já meu muito obrigado!!!

“Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa”.

Albert Einstein.

RESUMO

Com o crescente desenvolvimento científico e tecnológico, o homem passa a explorar os recursos naturais de forma mais agressiva, gerando diariamente grandes quantidades de resíduos que são descartados no meio ambiente sem nenhum tratamento prévio. As instituições de ensino e pesquisa vêm ganhando destaque como poluidoras do ambiente, já que ignoram sua condição de geradoras de efluentes e descartam seus resíduos químicos de forma inadequada. Dentre os principais contaminantes ambientais, os corantes ganham destaque, pois se tratam de substâncias altamente tóxicas para a fauna e flora aquática, podendo causar sérios danos à saúde humana. Muitas técnicas no tratamento de efluentes contendo corantes vêm sendo apresentados na literatura, dentre as quais se destaca a adsorção que vem sendo utilizada de forma eficaz no tratamento desses efluentes. O babaçu, palmeira nativa da América latina, é amplamente encontrada em alguns estados do norte, nordeste e centro-oeste do Brasil, produz um fruto que possui uma vasta potencialidade, dentre as quais se destaca a produção de carvão. Assim, este trabalho tem como objetivo utilizar o carvão de coco de babaçu modificado com ácido cítrico (CCBMod) para tratar o efluente real gerado a partir do uso do corante azul de metileno (AM). Para caracterizar o CCBMod utilizou-se as técnicas de Espectroscopia de absorção molecular na região do Infravermelho (IV), Difração de raios-X (DRX), Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O IV mostrou a presença de grupos OH, CH₂, CH₃ e C=O tanto no material modificado quando no material sem modificação, grupos estes característicos da lignina. Observou-se também que o tratamento ácido promoveu uma modificação na superfície do carvão diminuindo a heterogeneidade do mesmo, dados que foram comprovados pelas demais técnicas. Assim infere-se que o ácido usado na modificação foi eficiente na ativação dos sítios disponíveis do carvão, melhorando o processo de adsorção no decorrer do tempo. Na variação da concentração inicial do adsorvente, observou-se que o percentual de remoção da cor do AM aumenta com a diminuição da concentração inicial, onde nas concentrações de 2 a 14 mg L⁻¹ apresentou valores médios de remoção correspondendo respectivamente a 100; 93,83; 87,00; 70,00; 62,70; 62,43 e 56,13 %. Para a variação do pH da solução, observou-se que com o aumento do pH aumenta-se o percentual de remoção da cor, assim para os potenciais hidrogeniônicos 3,0; 6,0 e 10,0 obteve-se respectivamente, 39,73; 62,69 e 92,74 % de remoção do AM. O modelo de cinética de adsorção que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda-ordem, apresentando um valor de r² igual 0,9965 e valores de q_{e,exp} de 1,5424 mg g⁻¹ e q_{e,teor} de 1,5625 mg g⁻¹. O modelo isotérmico que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir indicando uma natureza de adsorção em monocamada. O efluente real proposto apresentou uma decomposição do AM de 7,20 % no decorrer de 14 dias e a remoção desse efluente real pelo CCBMod foi de 57,86%. Concluindo-se que o CCBMod é um material adsorvente eficaz na remoção do AM de soluções aquosas.

Palavras chaves: Carvão de coco de babaçu. Ácido cítrico. Azul de metileno.

ABSTRACT

With the growing scientific and technological development, the man begins to exploit natural resources more aggressively, generating daily huge amounts of waste that are discarded into the environment without any prior treatment. Higher educational and research institutions have been gaining emphasis as environmental polluters, since ignore their condition waste generators and discard their chemical waste improperly. Among the main environmental contaminants, the dyes gain prominence, because they are highly toxic substance to aquatic plants and animals, causing serious damage to human health. Many techniques for the treatment of wastewater containing dyes have been reported in the literature, among them the adsorption has been used of way effective in the treatment of these effluents containing dyes. The babassu, palm tree native of Latin America is widely found in some northern, northeast and center-west states of Brazil, produces a fruit that has a vast potential, among which stands out the production of coal. This work aims to use the babassu coconut carbon (BCC) modified with citric acid to treat real effluent generated from methylene blue (MB) dye. In order to characterize the BCC modified were used the techniques of molecular absorption spectroscopy in infrared region (IR), X-ray Diffraction (XRD), thermal analysis (TG/DTA) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The IR showed the presence of groups OH, CH₂, CH₃ and C=O in both the materials modified and without modification, these groups are characteristic of lignin. It is also noted that the acid treatment promoted a modified on carbon surface, decreasing the heterogeneity of the same. Data were confirmed by other techniques. Thus it is inferred that the acid used in the modification was effective in activation of the available carbon sites, improving adsorption process over time. Varying the initial concentration of the adsorbent, it was observed that the removal percentage of MB color increases with decreasing initial concentration, where the concentrations from 14 to 2 mg L⁻¹ showed maximum removal points corresponding respectively to 62,43; 62,70; 70,00; 87,00; 93,83 e 100 %. For the change in pH of the solution was observed that with an increase in pH increases the percentage of the MB removal color, so to pH 3.0; 6.0 and 10.0 was obtained respectively 93,60; 67.29 and 42.15% removal AM. The adsorption kinetics model that best fit the experimental data was the pseudo-second-order, with a r² value of 0.9965 and q_{e, exp} 1.5424 mg g⁻¹ and q_{e, teor} 1.5625 mg g⁻¹. The isothermal model that best fit the experimental data was the Langmuir indicating adsorption in monolayer. Concluding the modified BCC was presented as an effective adsorbent material in the MB removal from aqueous solutions. The real effluent proposed presented a decomposition to AM of 7.20% over 14 days and the removal of this real effluent by CCBMod was 57.86%. Concluding CCBMod is an effective adsorbent material in the removal of AM from aqueous solutions.

Keywords: babassu coconut carbon. Citric acid. Methylene blue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Estrutura química do azul de metileno.....	24
Figura 2-	Etapas de tratamento do efluente da ETE: Valo de oxidação (a), tanque de decantação (b), água de reuso (c) e aplicação da água de reuso no campo de futebol (d).....	27
Figura 3-	Representação esquemática do processo de adsorção.....	29
Figura 4-	Ilustração da superfície do carvão antes e após ativação.....	32
Figura 5-	Palmeira de babaçu.....	34
Figura 6-	Partes que constituem o fruto do babaçu (a) Quantidade de amêndoa por coco (b).....	35
Figura 7-	Fórmula estrutural do ácido cítrico.....	39
Figura 8-	Tipos de isotermas segundo a IUPAC.....	44
Figura 9-	Preparo inicial do carvão de coco de babaçu.....	48
Figura 10-	Esquema do procedimento experimental para todas as etapas dos ensaios de adsorção.....	52
Figura 11-	Amostras da ETE antes (a) e depois (b) da adição do AM. Amostra 1: água de reuso, Amostra 2: efluente do tanque de decantação e Amostra 3: efluente do valo de oxidação.....	55
Figura 12-	Modelo da molécula da lignina com seus grupos funcionais.....	56
Figura 13-	Espectro de absorção molecular na região do IV para o CCB.....	58
Figura 14-	Espectro de absorção molecular na região do IV para o ácido cítrico.....	59
Figura 15-	Espectro de absorção molecular na região do IV para o CCBMod.....	59
Figura 16-	Curvas TG e DTA para o CCB e CCBMod em atmosfera de ar sintético.....	62
Figura 17-	Curvas TG e DTA para o CCB e CCBMod em atmosfera de N ₂ ..	63
Figura 18-	Difratogramas de raios-X do CCB e CCBMod.....	65

Figura 19-	Difratograma de Raios-X do ácido cítrico.....	65
Figura 20-	Micrografia eletrônica de varredura do CCB (a) e do CCBMod....	66
Figura 21-	Curva de calibração para o AM a 664 nm.....	67
Figura 22-	Curvas da percentagem de remoção em função do tempo do AM em CCBMod.....	68
Figura 23-	Espectro de absorção no UV-Vis do AM à 14 mg L ⁻¹ (a), fotografias registradas durante os ensaios de adsorção na concentração de 14 mg L ⁻¹ (b), Espectro de absorção no UV-Vis do AM à 12 mg L ⁻¹ (c) e fotografias registradas durante o ensaio de adsorção na concentração de 12 mg L ⁻¹ (d).....	70
Figura 24-	Espectro de absorção no UV-Vis do AM à 10 mg L ⁻¹ (a), fotografias registradas durante o ensaio de adsorção na concentração de 10 mg L ⁻¹ (b), Espectro de absorção no UV-Vis do AM à 8 mg L ⁻¹ (c) e fotografias registradas durante o ensaio de adsorção na concentração de 8 mg L ⁻¹ (d).....	70
Figura 25-	Espectro de absorção no UV-Vis do AM à 6 mg L ⁻¹ (a), fotografias registradas durante o ensaio de adsorção na concentração de 6 mg L ⁻¹ (b), Espectro de absorção no UV-Vis do AM à 4 mg L ⁻¹ (c) e fotografias registradas durante o ensaio de adsorção na concentração de 4 mg L ⁻¹ (d).....	71
Figura 26-	Espectro de absorção no UV-Vis do AM à 2 mg L ⁻¹ (a) e fotografias registradas durante o ensaio de adsorção na concentração de 2 mg L ⁻¹ (b).....	72
Figura 27-	Gráfico com o resumo dos valores médio de remoção em função do aumento da concentração.....	72
Figura 28-	Possíveis interações entre carvão modificado e AM.....	73
Figura 29-	Adsorção do AM em solução aquosa no CCB e CCBMod em função do tempo, concentração de 6 mg L ⁻¹ , pH 6,0, temperatura 25 ± 1° C, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.....	74
Figura 30-	Influência do pH na adsorção do AM no CCBMod, pH 3, 6 e 10, concentração 10 mg L ⁻¹ temperatura 25 ± 1°C, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.....	75
Figura 31-	Fotografias do ensaio de adsorção em pH 10,0 ao longo de 100 minutos.....	76
Figura 32-	Fotografias do ensaio de adsorção em pH 3,0 ao longo de 100 minutos.....	76
Figura 33-	Fotografias do ensaio de adsorção em pH 6,0 ao longo de 100 minutos.....	77

Figura 34-	Adsorção do AM em solução aquosa no CCBMod em função do tempo, pH 6,0, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.....	78
Figura 35-	Modelo cinético de pseudo-primeira-ordem na adsorção do AM em CCBMod, pH 6,0, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.....	79
Figura 36-	Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem na adsorção do AM em CCBMod, pH 6,0, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.....	80
Figura 37-	Modelo cinético de difusão intrapartícula na adsorção do AM em CCBMod, pH 6,0, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.....	81
Figura 38-	Isoterma de adsorção de q_e em função de C_e para o AM em CCBMod, pH 6, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.....	83
Figura 39-	Isoterma linearizada de Langmuir para a adsorção do AM em CCBMod, pH 6, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.....	84
Figura 40-	Isoterma linearizada de Freundlich para a adsorção do AM em CCBMod, pH 6, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.....	85
Figura 41-	Isoterma linearizada de Temkin para a adsorção do AM em CCBMod, pH 6, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.....	85
Figura 42-	Curvas da perda da coloração do AM em amostras da ETE. Amostra 1: água de reuso, Amostra 2: efluente do tanque de decantação e Amostra 3: efluente do valo de oxidação.....	87
Figura 43-	Padrão de água destilada e AM e Amostra 3 (valo de oxidação) com AM (a) Tanque com água de reuso na ETE (b).....	88
Figura 44-	Curva da percentagem de remoção do efluente real pelo CCBMod (a) e fotografias do ensaio de adsorção para o efluente real (b).....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Classificação dos corantes quanto à fixação as fibras.....	23
Tabela 2-	Características gerais do AM.....	24
Tabela 3-	Comparativo entre as propriedades da fisissorção e quimissorção.....	30
Tabela 4-	Classificação do diâmetro dos poros segundo a IUPAC.....	31
Tabela 5-	Propriedades físicas do ácido cítrico.....	40
Tabela 6-	Valores do fator de separação de acordo com os tipos de isotermas.....	46
Tabela 7-	Resumo das condições experimentais usadas para o estudo da cinética de adsorção.....	53
Tabela 8-	Resumo das condições experimentais usadas para o estudo das isotermas de adsorção.....	54
Tabela 9-	Resumo das condições experimentais usadas na remoção do AM em um efluente real.....	55
Tabela 10-	Parâmetros cinéticos obtidos com a remoção do AM a partir do CCBMod.....	82
Tabela 11-	Parâmetros isotérmicos obtidos com a remoção do AM a partir do CCBMod.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de Metileno
c	Espessura da camada formada na fronteira da difusão externa-interna
CCB	Carvão de Coco de Babaçu
CCBMod	Carvão de Coco de Babaçu modificado com ácido cítrico
C_e	Concentração no equilíbrio
CECB	Carvão de Epicarpo de Coco de Babaçu
C_f	Concentração final
C_i	Concentração inicial
CMCB	Carvão de Mesocarpo de Coco de Babaçu
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
FISPQ	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada
IV	Infravermelho
k_1	Constante de velocidade de pseudo-primeira-ordem
k_2	Constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem
k_{dif}	Constante de difusão intrapartícula
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
K_T	Constante de Temkin
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
n	Fator de heterogeneidade
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q_m	Quantidade máxima adsorvida
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t
r^2	Coeficiente de correlação linear
R_L	Fator de separação
rpm	Rotações por minuto
SIGAA	Sistema Integrado de Gestão de Atividades Acadêmicas

t	Tempo
TG	Termogravimetria
UV-vis	Ultravioleta-visível
α_T	Calor de adsorção

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	20
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 POLUIÇÃO DOS SISTEMAS HÍDRICOS.....	21
3.2 CORANTES	22
3.2.1 Azul de metileno	24
3.2.1.1 Proposta de ensino utilizando o azul de metileno como indicador da qualidade hídrica referente à poluição por material orgânico.	26
3.3 TÉCNICAS DE REMOÇÃO	28
3.3.1 Adsorção	29
3.4 ADSORVENTES	31
3.4.1 Carvão	32
3.4.1.1 Coco de Babaçu	33
3.5 AGENTES ATIVANTES	37
3.5.1 Ácido cítrico	39
3.6 ESTUDO CINÉTICO	41
3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	43
3.7.1 Isoterma de Langmuir	44
3.7.2 Isoterma de Freundlich	46
3.7.3 Isoterma de Temkin	47
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	48
4.1 MODIFICAÇÃO DO CARVÃO DE COCO DE BABAÇU	48

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	49
4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	49
4.2.2 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	49
4.2.3 Difração de Raios-X (DRX).....	49
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	50
4.3.1 Obtenção da curva de calibração para o azul de metileno.....	50
4.3.2 Estudo da capacidade de remoção do corante em um efluente sintético	50
4.3.3 Estudo da influência do pH no processo de adsorção	51
4.3.4 Estudo da cinética de adsorção.....	51
4.3.5 Estudo das isotermas de adsorção	53
4.3.6 Preparo do efluente real	54
4.3.7 Estudo da capacidade de remoção do AM em um efluente real	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	56
5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	56
5.1.2 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	60
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	67
5.2.1 Obtenção da curva de calibração para o azul de metileno.....	67
5.2.2 Estudo da capacidade de remoção do corante em um efluente sintético	68
5.2.3 Estudo da influência do PH no processo de adsorção.....	74
5.2.4 Estudo da cinética de adsorção.....	77
5.2.5 Estudo das isotermas de adsorção	82
5.2.5 O efluente real e resultados esperados.....	87
5.2.7 Estudo da capacidade de remoção do AM em um efluente real	89

6 CONCLUSÃO	91
REFERÊNCIAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento econômico e tecnológico tornou-se notável a necessidade da população pela exploração de novas matérias-primas e a síntese de novos materiais. Contudo, em paralelo ao desenvolvimento científico surge uma série de preocupações, dentre as quais se destaca a contaminação ambiental (PINTO; SILVA; SARAIVA, 2012).

Quando se fala em contaminação ambiental, refere-se a tudo que por ventura venha causar a degradação da qualidade do ambiente, criando condições antagônicas aquelas pré-estabelecidas como padrões de qualidade estética e sanitária do meio. Portanto, tudo que venha a gerar danos, reversíveis ou irreversíveis, a natureza ou ao homem é tido como um poluente ambiental (POVEDA, 2005).

Com a criação de leis de proteção ambiental, como a Lei nº 6.938/81, a população vem tornando-se a cada dia mais consciente quanto aos danos causados ao ambiente e incentivando as grandes empresas a tomarem medidas de recuperação de materiais, tal como os projetos que visam à reciclagem de vidro, papel, alumínio e outros materiais que são amplamente utilizados no Brasil. Em contrapartida, a origem e a destinação de rejeitos químicos são muito pouco discutidas nesse segmento, principalmente por não existir uma legislação específica para tratar do assunto e incentivar o descarte e o tratamento adequado.

Por algum tempo, a grande preocupação no descarte de resíduos no meio ambiente estava apenas relacionada às indústrias têxteis. No entanto, as instituições de ensino também são geradoras de resíduos e por muitas vezes ignoram sua condição de geradora de efluentes, descartando-os indevidamente no ambiente por falta de um órgão fiscalizador. Segundo Jardim (1998), as instituições de ensino e os centros de pesquisas do Brasil discutem muito pouco sobre sua condição de geradoras de resíduos, o que torna praticamente inexistente uma gestão de resíduos e os seus efluentes continuam sendo descartados sem nenhum tratamento prévio.

Dentre os principais resíduos gerados pelas indústrias e pelos centros de ensino, os corantes ganham destaque por trata-se de compostos altamente prejudiciais para o meio ambiente. Essas substâncias estão inclusas em uma classe de compostos químicos considerados perigosos a vida aquática, pois são

substâncias sintéticas de estrutura aromática complexa, resistentes à luz e que não são biodegradáveis (LUNA et al. 2013; CARDOSO et al. 2011). A cada dia, esse tipo de material vem sendo mais e mais utilizado nas industriais como pigmento para dar coloração e nos departamentos de Química como indicadores de reações químicas, gerando cada vez mais resíduos que se não forem tratados provavelmente terão um destino certo, o meio ambiente.

Entre as diversas técnicas de tratamento usadas para remover corantes de soluções aquosas, a adsorção é um processo bastante eficaz. Primeiramente por ser um processo capaz de remover vários tipos de poluentes de soluções aquosas. Posteriormente por trata-se de uma técnica economicamente viável já que o processo é relativamente simples e podem-se obter adsorventes a partir de resíduos agrícolas, barateando ainda mais o valor da técnica e removendo do meio ambiente rejeitos sólidos que seriam descartados a céu aberto. A literatura aponta uma série de precursores agrícolas que podem ser utilizados para a produção de carvão, tal como os carvões preparados a partir da casca de arroz (LUNA et al. 2013), do caroço de buriti (PINTO; SILVA; SARAIVA, 2012), do epicarpo do coco de babaçu (SANTANA et al. 2010), do endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba (ROCHA et al. 2006) e dentre outros.

As disciplinas da área da Química Analítica fazem parte da estrutura curricular de vários cursos da área das ciências exatas e engenharias, dentre os quais estão os cursos de Química (licenciatura e bacharelado), Química do Petróleo, Engenharia Química e Farmácia de muitas instituições federais do país. Com isso, uma demanda muito grande de resíduos é gerada anualmente.

Um dos conteúdos presente na ementa da disciplina de Química Analítica Aplicada é a explanação das técnicas instrumentais de análise, dentre as quais se encontra a espectrofotometria de absorção na região do Ultra Violeta-visível (UV-vis). Esse componente curricular requer a realização de uma aula prática na qual os estudantes possam manusear o equipamento e fazer uso de algum material que lhes permitam acompanhar as bandas de absorção e compreender o conteúdo conceitual envolvido por trás da técnica.

Para tal objetivo, propõe-se a realização de uma atividade experimental, utilizando efluentes com alto teor de matéria orgânica, a fim de observar a oxidação do azul de metileno (AM) quando este doa elétrons para as reações químicas promovidas por bactérias decompositoras do teor orgânico. O experimento envolve o

uso de um espectrofotômetro e esta será a atividade experimental usada nesse trabalho para gerar o efluente real.

Portanto, nesse estudo busca-se determinar as melhores condições para tratar o efluente real proposto para as aulas experimentais de Química Analítica a partir da técnica da adsorção. O adsorvente usado no estudo foi o Carvão de coco de babaçu modificado com ácido cítrico (CCBMod) em ensaios preliminares realizados com efluentes sintéticos preparados com o indicador AM.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é tratar o efluente real gerado durante as aulas experimentais de Química Analítica utilizando o carvão de coco de babaçu modificado com ácido cítrico como adsorvente do indicador azul de metileno.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Caracterizar o carvão de coco de babaçu utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX), Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho;
- Modificar o carvão de coco de babaçu com ácido cítrico;
- Estudar a adsorção do efluente sintético no carvão de coco de babaçu modificado com ácido cítrico via espectrofotometria UV-vis;
- Investigar a influência da concentração inicial do adsorbato na remoção da cor;
- Investigar a influência do pH da solução do adsorbato no processo de adsorção;
- Avaliar o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e o modelo de difusão intrapartícula;
- Obter as isotermas de adsorção do corante azul de metileno em carvão de coco de babaçu modificado e fazer uma relação dos dados experimentais com os modelos de *Langmuir*, *Freundlich* e *Temkin*.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esta seção está dividida em sete partes, destinadas a fornecer base para a compreensão da problemática e dos procedimentos a serem adotados nesse trabalho, expondo as pesquisas que já foram desenvolvidas na área de remoção de corantes em soluções aquosas pela técnica da adsorção.

3.1 POLUIÇÃO DOS SISTEMAS HÍDRICOS

A água é um bem indispensável para a vida terrestre, além de sua importância para as necessidades biológicas, constitui um bem essencial para as necessidades sociais e econômicas da humanidade (BARBOSA E ARAÚJO, 2011).

Por anos, a água foi considerada um bem ilimitado. No entanto, a população terrestre praticamente quadruplicou no decorrer do século XX e com o desenvolvimento das cidades e das indústrias novas aplicações são destinadas a água e cada vez mais isso vai tornando esse bem essencial mais escasso. Uma das principais causas para a ocorrência da escassez da água deve-se ao fato que de toda água presente no planeta apenas 3 % é de água doce. Contudo, nem toda essa água pode ser usada, pois grande parte dela está presente nas geleiras e em solos profundos. Outro fator importante é a sua má distribuição pelo mundo, enquanto algumas regiões sofrem com a escassez outras apresentam água em abundância (PORTAL SÃO FRANCISCO, 2008).

Entretanto, o principal causador da escassez da água é o homem. Na busca por novas tecnologias, o homem passa a explorar o meio ambiente de forma mais agressiva, e o próprio fato de achar que esse é um bem ilimitado faz com que o homem polua e transforme a água em um meio veiculador de doenças tornando-a imprópria para o consumo e causando danos a saúde humana (PORTAL SÃO FRANCISCO, 2008).

Um dos principais contaminantes ambientais são os resíduos oriundos das residências, indústrias têxteis e os centros de pesquisa. Contudo, as instituições de ensino, em especial os departamentos e institutos de Química e Engenharia

Química, também são geradores de resíduos químicos e contribuem para a poluição dos recursos hídricos. Esse se torna um caso ainda mais preocupante, uma vez que não existe uma gestão dos resíduos gerados e tampouco um órgão fiscalizador a esse tipo de descarte inadequado. Além do mais, por se tratar de uma quantidade de resíduo relativamente pequeno quando comparado com as grandes quantidades geradas nas indústrias, muitas vezes faz-se vista grossa aos resíduos vindos das instituições, ignorando sua posição de poluidora.

Dentre os principais contaminantes de água, destacam-se os pesticidas e herbicidas e em especial, dentre os contaminantes dos institutos de ensino e pesquisa, encontram-se os metais pesados (tais como, chumbo, cádmio, cromo, mercúrio) e a matéria orgânica que é o caso dos corantes.

3.2 CORANTES

Os corantes são denominados substâncias coloridas de origem sintética, com alto conteúdo orgânico e que podem ser facilmente observado através do olho humano. Essas substâncias são muito importantes do ponto de vista de aplicações, pois são amplamente utilizados na indústria, ganhando destaque para a produção na indústria têxtil, de plásticos, de papéis, alimentícia, de cosméticos e como indicadores em reações químicas (LUNA et al. 2013; VIEIRA et al. 2011; TERCI e ROSSI, 2002).

As moléculas dos corantes possuem dois importantes componentes: os grupos cromóforos que são responsáveis por produzir a cor e os grupos funcionais que são responsáveis por melhorar a afinidade entre as fibras têxteis e o corante. Há vários tipos de grupos cromóforos, dentre os quais se destacam as antraquinonas, os grupos nitro e os grupos azos, que são exemplos quanto à classificação relacionada à estrutura química dos corantes. Contudo, esse não é o único tipo de classificação, essas substâncias também podem ser classificadas quanto ao tipo de fixação nas fibras, como apresentado na Tabela1.

Tabela 1 - Classificação dos corantes quanto à fixação as fibras.

Classificação dos corantes	Descrição
Corantes ácidos	Compostos aniônicos solúveis em água.
Corantes básicos	Compostos solúveis em água, aplicado em banhos de tingimento fracamente ácidas; corantes muito brilhantes.
Corantes diretos	Compostos aniônicos solúveis em água que podem ser aplicados diretamente sobre a fibra de celulose
Corantes dispersos	Compostos não solúveis em água
Corantes reativos	Compostos aniônicos solúveis em água e caracteriza a maior classe de corantes
Corantes de enxofre	Compostos orgânicos insolúveis em água contendo enxofre ou sulfito de sódio
Corantes a cuba	Compostos insolúveis em água e encontra-se entre a classe de compostos quimicamente mais complexo

Fonte: Adaptado de Salleh et al. (2011).

Estima-se que cerca de $7,0 \times 10^5$ toneladas de corantes e pigmentos são utilizados na indústria mundialmente, sendo que desse total cerca de 20 % são perdidos durante as etapas de produção (KUNZ e ZAMORA, 2002), (CHAVES, 2009). Com isso, surge a necessidade de tratar esse tipo de efluente gerado tanto na indústria quanto nas instituições, pois esses compostos encontram-se entre a classe de substâncias mais perigosa para a flora e fauna aquática.

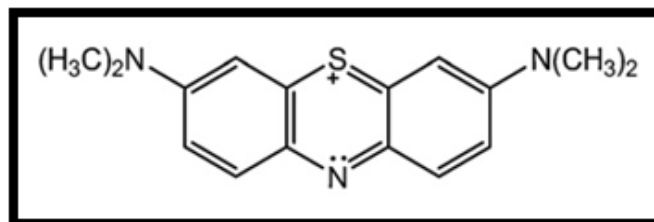
A complexa estrutura molecular aromática dos corantes faz com que essas substâncias sejam bastante resistentes dificultando a sua biodegradação. O acúmulo desses compostos no meio aquático forma uma pigmentação sobre a superfície da água, impedindo a incidência da luz solar e impossibilitando a fotossíntese da flora aquática (CARDOSO et al. 2011). Além disso, o descarte indevido sem nenhum tratamento prévio pode causar danos irreversíveis, provocando desde casos mais simples como a toxicidade da vida aquática até casos mais graves como problemas mutagênicos e carcinogênicos sendo igualmente

perigoso para os seres humanos, podendo levar a disfunção dos rins, do fígado, do sistema reprodutivo e do sistema nervoso central (SALLEH et al. 2011; AMIN, 2009).

3.2.1 Azul de metileno

O azul de metileno (AM) (Figura 1) é um corante aromático heterocíclico solúvel em água ou em álcool, classificado como catiônico com fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, cuja massa molar é $373,90g\ mol^{-1}$. O espectro eletrônico do AM mostra um pico de absorbância máximo na região do visível no comprimento de onda de 664 nm (COTTET et al. 2014). Na Tabela 2 encontram-se as características gerais do AM.

Figura 1 - Estrutura química do azul de metileno.



Fonte: Kannan et al. (2013).

Tabela 2 - Características gerais do AM.

Características gerais	Azul de metileno
Absorbância	664 nm
Fórmula química	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$
Nomenclatura IUPAC	3,7-bis (dimetilamino) 5-fenazatiônio cloreto trihidrato
Massa molar	$373,90g\ mol^{-1}$
Cromóforo	Núcleo central
Classe	Básico

Fonte: Adaptado de Cruz et al. (2012).

As principais aplicações do AM estão voltadas para a indústria têxtil, porém não são as únicas, ele é amplamente utilizado como corante citológico e como antisséptico, sendo esta última característica uma propriedade biológica advinda de alguns compostos da classe dos corantes básicos (POGGERE et al. 2011). Também pode ser utilizado em laboratórios de ensino como agente indicador, na Química Analítica, por exemplo, é utilizado em reações de oxirredução.

Vários trabalhos são apontados na literatura no tratamento de efluentes cujo contaminante é o azul de metileno, dentre os quais encontram-se os trabalhos de Karaçetin et al. (2014) que utilizaram em seus estudos o carvão de casca de avelã ativado com cloreto de zinco como adsorvente do AM. Durante o estudo de adsorção do AM realizou-se o estudo de alguns parâmetros tal como influência do pH, tempo de agitação, temperatura e concentração inicial. Os resultados obtidos mostram que o AM atingiu o equilíbrio de adsorção em 120 minutos a pH 7,0. Os dados obtidos para cinética e isoterma de adsorção mostram que os modelos que melhor se ajustaram aos dados foram os de pseudo-segunda-ordem e Langmuir e a capacidade de remoção de AM foi de $476,2 \text{ mg g}^{-1}$. O estudo termodinâmico revela que a adsorção do AM é um processo espontâneo e endotérmico.

Kadirova et al. (2014) utilizou o AM como modelo de poluente orgânico tratando as soluções contaminadas a partir da adsorção com carvão ativado combinado com ferro e por fotodegradação sob a iluminação UV, respectivamente. Os resultados mostraram que o aumento no teor de ferro na impregnação com o carvão diminui a capacidade de remoção do AM. No entanto, isso só ocorre para quantidades superiores a 10% em massa. A decomposição do AM foi intensificada pelo aumento simultâneo entre as reações catalíticas homogêneas e heterogêneas. O modelo de isoterma que melhor se ajustou foi o de Langmuir e as principais vantagens atribuídas a esse sistema é que o processo é de baixo custo, apresenta alta área superficial específica, estabilidade química, alta taxa de degradação do AM e que pode ser aplicada luz UV e luz solar.

Pezoti Jr et al. (2014) utilizaram o carvão preparado a partir de cascas de buriti ativado com ZnCl_2 para tratar soluções aquosas contendo o AM. Nesse estudo, foram avaliados alguns parâmetros como isoterma e cinética de adsorção no tratamento de resíduos de AM. Os resultados mostram que o modelo isotérmico que melhor se ajustou aos dados foi o de Redlich-Peterson que se trata de um modelo híbrido de Langmuir e Freundlich, e que tem como característica a formação de

monocamadas, ou seja, a adsorção ocorre de acordo com o mecanismo proposto por Langmuir. Já a cinética de adsorção segue o modelo de Elovich, sugerindo que o processo é controlado pela quimissorção. Os dados obtidos para o AM revela que esse adsorvente tem alto potencial na remoção de poluentes orgânicos.

3.2.1.1 Proposta de ensino utilizando o azul de metileno como indicador da qualidade hídrica referente à poluição por material orgânico.

Os Institutos e Departamentos de Química oferecem anualmente em sua estrutura curricular os componentes da área da Química Analítica. As disciplinas de Química Analítica Qualitativa e Química Analítica Quantitativa são ministradas para os cursos de Química licenciatura e bacharelado e Química do Petróleo. Já a disciplina Química Analítica Aplicada é ofertada para os cursos de Geologia, Engenharia de Alimentos e Engenharia Química.

A Química Analítica Aplicada é um componente curricular que abrange tópicos de ambas as disciplinas da analítica, a ementa disponibilizada no Sistema Integrado de Gestão de Atividades Acadêmicas (SIGAA) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) apresenta os conteúdos a serem ministrados na disciplina, dentre os quais está incluso à investigação dos métodos instrumentais de análise. Os métodos espectrofotométricos, incluindo a espectrofotometria na região do visível são aplicados nesta disciplina a fim de despertar as habilidades conceituais, atitudinais e experimentais próprias da disciplina, visando, por exemplo, que o estudante conclua o componente curricular sabendo realizar e interpretar espectro de absorção e curvas padrão. Buscando atender essas perspectivas, propõe-se avaliar o efluente da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da UFRN.

A ETE do campus central tem como objetivo dá uma destinação adequada ao esgoto sanitário gerado no campus a fim de eliminar as fossas sépticas e sumidouros que contaminam o subsolo e o lençol freático de abastecimento do campus (ETE, 2015).

O tratamento utilizado na ETE é composto por quatro etapas principais: o tratamento preliminar, o tratamento secundário, o tratamento terciário e o reuso.

O tratamento preliminar é utilizado para remover impurezas grosseiras e areia. Já o tratamento secundário é destinado à remoção da matéria orgânica e de sólidos em suspensão. Esse tratamento secundário é seguido por três estágios descritos a seguir.

O primeiro estágio é composto pelo valo de oxidação, neste ambiente a matéria orgânica é convertida em matéria inorgânica por bactérias aeróbicas. Para que isto ocorra, aeradores mecânicos inserem oxigênio no efluente líquido promovendo a oxidação da matéria orgânica. O segundo estágio do tratamento secundário é seguido pela etapa de decantação. Nesse segmento, sólidos decantam pela ação da gravidade formando o lodo que será direcionado ao leito de secagem, terceiro estágio do tratamento secundário, caso ele esteja nas condições adequadas para ser encaminhado ao aterro sanitário.

O tratamento terciário é destinado à remoção de agentes patogênicos. O efluente é colocado em um tanque que permite a maior interação entre o líquido e o gás cloro (agente desinfectante usado na estação) no decorrer de 30 minutos. O efluente tratado é utilizado como água de reuso na irrigação do campo de futebol do campus e nos jardins internos da UFRN. Na Figura 2 podem-se observar as imagens do valo de oxidação, tanque de decantação, água de reuso e aplicação da água de reuso no campo de futebol do campus.

Figura 2 - Etapas de tratamento do efluente da ETE: Valo de oxidação (a), tanque de decantação (b), água de reuso (c) e aplicação da água de reuso no campo de futebol (d).



Fonte: <http://www.meioambiente.ufrn.br/ete/?p=312>.

Uma atividade que pode ser facilmente empregada a fim de atender as exigências desse componente curricular e avaliar os efluentes da ETE da UFRN é a técnica de avaliação da qualidade da água pelo método da adição do AM. Essa atividade foi inicialmente proposta no livro de Troppmair *apud* Monteiro e Viadana

(2009) e posteriormente experimentada por Monteiro e Viadana (2009) na avaliação de córregos urbanos.

O método trata-se de uma técnica qualitativa e baseia-se na adição de uma quantidade previamente estabelecida de AM a 1% na água que se deseja investigar a qualidade. Ao adicionar o corante AM na água, esta se torna azul escura, mas se esta solução perder a coloração com o passar do tempo, isso indica que no meio está ocorrendo uma reação química. Em outras palavras, quando a água que está sendo analisada contém micro-organismos provenientes do excesso de matéria orgânica, estes micro-organismos agem pela decomposição anaeróbica do material orgânico e o AM adicionado age como agente redutor, ou seja, doa elétrons para as bactérias decompositoras que estão atuando na remoção do oxigênio presente nas amostras de água no processo de decomposição do teor orgânico (MONTEIRO, 2010).

Assim, propõe-se o desenvolvimento dessa atividade analisando efluentes do valo de oxidação, tanque de decantação e água de reuso pelo método de AM, uma vez que este estudo permite não só o desenvolvimento da atividade de campo e do estudo da Química ambiental, mas também permite atender aos requisitos das disciplinas do currículo da Química Analítica.

3.3 TÉCNICAS DE REMOÇÃO

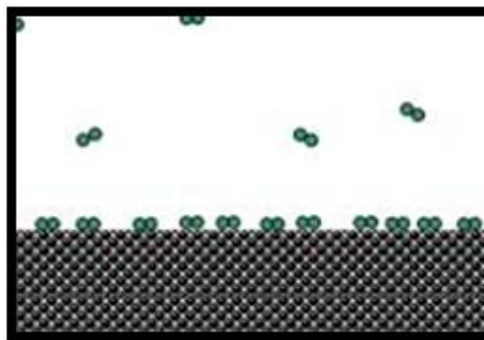
Diversos processos e tecnologias são comumente empregados nos diferentes segmentos industriais a fim de tratar os efluentes gerados durante a linha de produção, dependendo apenas do tipo de efluente que se necessita tratar. As principais tecnologias empregadas na remoção de metais pesados e de rejeitos de origem orgânica são: os tratamentos biológicos (ALMEIDA E CORSO 2014; CHAKRABORTY et al. 2013), as remoções envolvendo coagulação (LIANG et al. 2014; HUANG et al. 2014), os processos eletroquímicos (KÖRBAHTI et al. 2011; TORRES E GUTIÉRREZ, 2010), a fotocatalise (KANT et al. 2014; MOZIA et al. 2010) e os processos envolvendo adsorção (JARUSIRIPOT, 2014; KANNAN; MUTHURAJA; DEVI, 2013).

3.3.1 Adsorção

Dentre as técnicas de tratamento de efluentes já citados na literatura, a adsorção constitui um dos métodos mais utilizados, pois provou ser uma técnica eficiente no tratamento de poluentes de soluções aquosas, por tratar-se de uma tecnologia economicamente viável quando comparada com outras metodologias que apresentam um consumo energético maior (ABOUA et al. 2015).

O processo de adsorção é caracterizado pela mudança na concentração de uma substância em uma determinada interface quando comparada com as fases vizinhas. Em outras palavras, esse método trata-se da transferência de compostos presentes em soluções líquidas ou gasosas para a superfície de outro material, que em geral são superfícies sólidas (CRUZ et al. 2012; DABROWSKI, 2001). Como pode ser visto no esquema representado na Figura 3, o fenômeno da adsorção envolve dois componentes principais: o material adsorvente que é a superfície na qual ocorre a adsorção e o material que fica retido na superfície do adsorvente denominado adsorbato.

Figura 3 - Representação esquemática do processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Carvalho (2008).

Os fenômenos de adsorção podem ser classificados segundo as forças de interação envolvidas entre as moléculas do adsorvente e o adsorbato. Essas moléculas podem se ligar com uma superfície sólida de duas maneiras distintas: Através da adsorção física e da adsorção química.

A adsorção física ou fisissorção como também é conhecida é caracterizada por envolver uma interação de caráter fraco, através de interações de Van der

Waals, como as interações de dispersão e as interações de dipolo-dipolo, entre a superfície e a espécie adsorvida. A adsorção física apresenta baixo grau de interação gás- sólido, ou seja, o valor de energia liberado em uma fisissorção está na mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação de um gás e isso se deve ao fato das interações de Van der Waals serem interações fracas, a pesar de serem de longo alcance (ATKINS E PAULA, 2013). Além dessas características mencionadas, a fisissorção ocorre a baixas temperaturas, é um processo reversível, não é específica (pode ocorrer com diversos gases e com qualquer tipo de sólido) e é semelhante à interação gás-gás, podendo formar multicamadas (FRUTUOSO, 2010).

A adsorção química ou quimissorção é caracterizada por unir o adsorbato e o adsorvente através de ligações químicas, que em geral são ligações covalentes. A entalpia de adsorção de uma quimissorção é muito maior que a entalpia de adsorção da fisissorção (ATKINS E PAULA, 2013). A quimissorção apresenta alto grau de interação gás-sólido, ou seja, entalpia na mesma ordem de grandeza de uma reação química, há uma energia de ativação envolvida, ocorre a altas temperaturas, é irreversível, ocorre em monocamadas e é específica (dependente apenas do tipo de sólido) (FRUTUOSO, 2010). O esquema comparativo entre as propriedades da fisissorção e quimissorção pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparativo entre as propriedades da fisissorção e quimissorção.

Propriedades	Fisissorção	Quimissorção
Camadas de adsorbato	Multicamadas	Monocamadas
Temperatura	Abaixo da temperatura ambiente	Acima da temperatura ambiente
Reversibilidade	Reversível	Irreversível
Entalpia de adsorção	Na ordem de grandeza de 20 KJ mol ⁻¹	Na ordem de grandeza de 200 KJ mol ⁻¹

Fonte: Adaptado de Frutuoso, (2010).

3.4 ADSORVENTES

Adsorventes são materiais de origem natural ou sintética que apresentam uma boa área superficial e porosidade interna que permite a combinação de fases líquidas ou gasosas em sua superfície. A eficiência no processo de adsorção é dependente de algumas variáveis, dentre as quais está incluso o comportamento do adsorvente na fase de equilíbrio e na cinética, ou seja, um bom adsorvente apresenta uma boa capacidade de remoção e uma boa velocidade de adsorção (PEREIRA, 2011).

Caracterizar o material adsorvente quanto a sua morfologia é essencial para entender o comportamento do sólido no processo da adsorção. Alguns estudos de área superficial, distribuição e tamanho de poros e volume específico são comumente realizados. De acordo com as recomendações da União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) a porosidade de um sólido pode ser classificada em três grupos, relacionando-os quanto ao diâmetro dos poros como pode ser observado na tabela 4.

Tabela 4 - Classificação do diâmetro dos poros segundo a IUPAC.

Classificação	Diâmetro
Microporo	($d < 2 \text{ nm}$)
Mesoporo	($2 < d < 50 \text{ nm}$)
Macroporo	($d > 50 \text{ nm}$)

Fonte: Adaptado de (VIEIRA et al. 2011).

Registros na literatura apontam para os mais diversos tipos de materiais que são utilizados como adsorvente: as argilas (WU et al. 2015; PINTO et al. 2014), a sílica gel (SIGOT et al. 2014), as zeólitas (JIN et al 2014) e o carvão (VALENCIA e KOU, 2014; FERNANDEZ et al. 2014), sendo este último, um dos sólidos mais utilizados para a remoção de poluentes ambientais devido sua elevada área superficial e porosidade interna. Além disso, ele pode passar por procedimentos que emprega agentes ativantes em sua estrutura melhorando sua capacidade adsortiva.

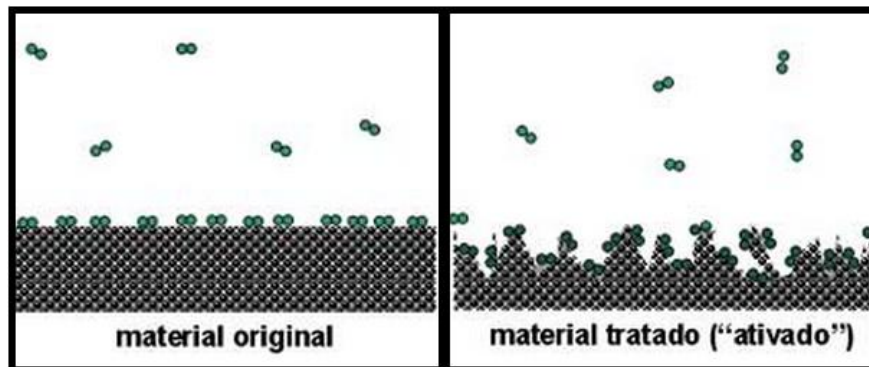
3.4.1 Carvão

O carvão é um material carbonáceo que pode conter nas extremidades de suas cadeias carbônicas alguns elementos químicos diferentes de carbono. Os elementos mais comuns são o oxigênio e o hidrogênio, que constitui os grupos funcionais carbonila, carboxila, hidroxila e enóis (MIMURA et al., 2010).

Diferentes tipos de carvão podem ser encontrados, isso depende apenas da forma de obtenção do material carbonáceo. Dependendo do método de obtenção, o material pode apresentar uma área superficial melhor e uma estrutura interna mais porosa. Há três tipos principais de carvão: o mineral, o vegetal e o ativado.

O carvão ativado (Figura 4) é uma forma de carbono tratado a fim de melhorar suas propriedades químicas e físicas e conseqüentemente aumentar suas propriedades adsorptivas. A principal característica física de um carvão ativo é a sua área superficial, que chega a ser de 600 a 1.200 m² g⁻¹, originada no processo da carbonização e que lhe confere uma rede porosa interna (MUCCIACITO, 2006).

Figura 4 - Ilustração da superfície do carvão antes e após ativação.



Fonte: Adaptado de (CARVALHO, 2008).

Para os processos de tratamento, pode-se destacar dois tipos de ativação do material carbonáceo: o tratamento físico e o químico. Na ativação física o material é inicialmente carbonizado a uma temperatura de aproximadamente 500° C a fim de liberar da superfície do sólido gases voláteis. Posteriormente, o material é gaseificado sob aquecimento, em temperaturas de 800 a 1000° C. Os gases que podem ser utilizados nesse processo de ativação física são os vapores de água, o

CO₂ ou gases de combustão, que são essenciais para desenvolver a porosidade, área superficial e a distribuição uniforme dos poros sobre o carvão.

Já o processo de ativação química caracteriza-se por receber um tratamento químico constituído de aditivos inorgânicos, ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, destinados a desidratar os materiais celulósicos. Após a impregnação, o material é aquecido a temperaturas superiores a 600° C e lavado para remoção do agente ativante e liberar estrutura porosa do carvão ativado (PEREIRA, 2011; CLAUDINO, 2003).

Como os processos de ativação de carvão em geral apresentam um custo relativamente alto, muitos materiais oriundos de resíduos da agricultura vem sendo usados na produção de carvão a fim de tornar os processos de tratamento de efluentes mais baratos. A literatura tem registrado o uso dos seguintes materiais: casca de arroz (LUNA et al. 2013), caroço de buriti (PINTO et al. 2012), casca de tungue (NIEDERSBERG, 2012), casca de cupuaçu (CARDOSO et al. 2011), casca de romã (AMIN, 2009), resíduos da indústria madeireira (SILVA et al. 2007), casca de coco (MACEDO et al. 2006), endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba (ROCHA et al. 2006) e resíduos de bagaço do babaçu (LEAL et al. 2012).

3.4.1.1 Coco de Babaçu

O Babaçu é uma palmeira da família botânica *Arecaceae* (Figura 5), encontrada em vários países da América Latina, incluindo o Brasil. Nas regiões Norte, Nordeste e Centro Oeste do Brasil encontram-se os principais babaçuais, com cerca de 18 milhões de hectares distribuídos entre os estados do Maranhão, Piauí, Tocantins, Goiás, Mato Grosso, Amazonas, Pará, Rondônia, Ceará, Bahia e Minas Gerais (BRASIL, 2009).

Segundo os dados apresentados por Carrazza et al. (2012), esse tipo de palmeira chega a medir de 10 a 30 metros de altura, apresentando um diâmetro (caule) entre 20 e 50 cm. O período de frutificação começa a partir do oitavo ano, atingindo alta produção após os 15 anos. A produção do fruto acontece durante todo o ano, produzindo de 3 a 6 cachos com cerca de 150 a 300 cocos por cacho.

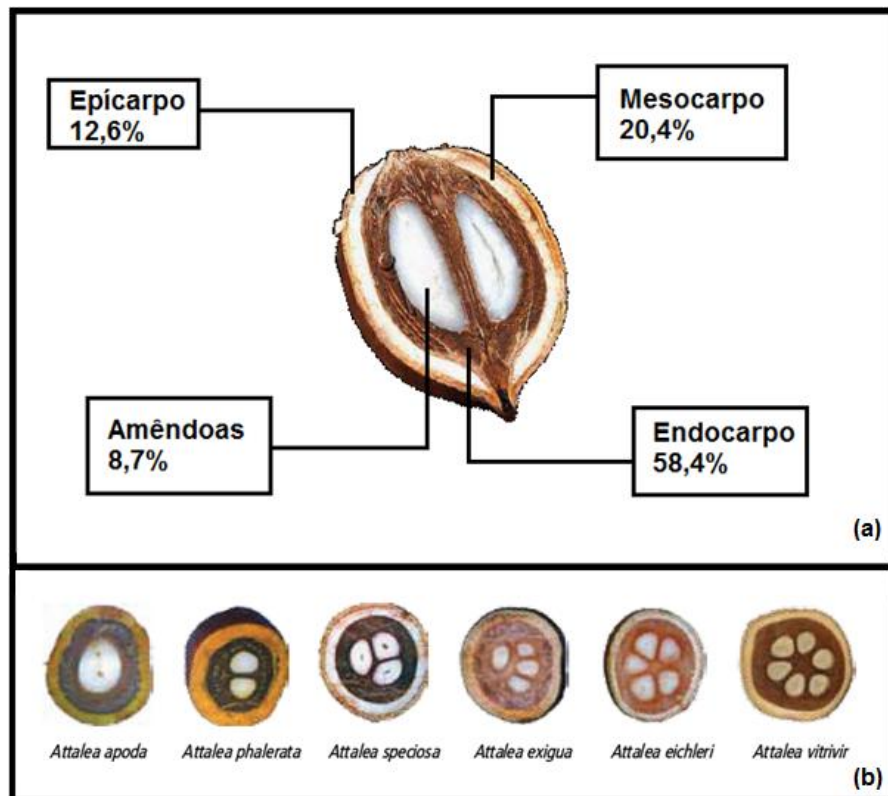
Figura 5 - Palmeira de babaçu.



Fonte: Franco (2010).

O fruto do babaçu é composto por quatro partes principais: o epícarpo, o mesocarpo, o endocarpo e as amêndoas como pode ser visto na Figura 6a. O epícarpo se caracteriza por ser a camada mais externa do fruto, rica em fibras e constitui 12,6% do fruto, é amplamente utilizada na fabricação de estofados de bancos de carros, vasos, placas, na fabricação de embalagens em substituição ao isopor, na queima em fornos caseiros e comerciais e como adubo orgânico. O mesocarpo camada que fica abaixo do epicarpo (com 0,5 a 1,0 cm), ocupa 20,4% da massa do fruto, é rico em amido e sua principal utilização é na produção de farináceas destinadas a alimentação humana. O endocarpo constitui a parte mais resistente do fruto, ocupando 58,4% em massa, apresenta-se com uma espessura de 2 a 3 cm e pode ser utilizado na agricultura, na produção de artesanatos e como combustível substituindo a lenha. As amêndoas ocupam em torno de 8,7% do fruto podendo ter esse valor em massa alterado, já que o número de amêndoas varia de acordo com a espécie da palmeira. Na Figura 6b pode-se observar alguns frutos de diferentes espécies com diferentes quantidades de amêndoas. Em geral o número das amêndoas pode variar de 1 a 6, mas possui em média quatro amêndoas por fruto (CARRAZZA et al. 2012).

Figura 6 - Partes que constituem o fruto do babaçu (a) Quantidade de amêndoa por coco (b).



Fonte: Adaptado de (CARRAZZA et al., 2012).

Assim como descrito na documentação da Promoção Nacional da Cadeia de Valor do Coco Babaçu:

As potencialidades do babaçu são inúmeras, da geração de energia ao artesanato, diversas atividades econômicas podem ser desenvolvidas a partir da planta. Dentre as partes desta, o fruto tem o maior potencial econômico para aproveitamento tecnológico e industrial, podendo produzir cerca de 60 produtos, tais como carvão, etanol, metanol, celulose, farináceas, ácidos graxos, glicerina, porém basicamente o carvão e o óleo têm sido produzidos em escala comercial (BRASIL, 2009, p. 3).

Nessa perspectiva, o carvão do babaçu vem ganhando destaque nos processos de adsorção por tratar-se de um material fácil de ser encontrado, de baixo custo e que se não existisse uma destinação adequada, seria descartado no meio ambiente. Assim alguns trabalhos são encontrados na literatura aplicando os resíduos do babaçu na adsorção.

O carvão de mesocarpo de coco de babaçu (CMCB) foi utilizado como material adsorvente de corantes advindos da indústria têxtil, sendo investigados os parâmetros cinéticos, isotérmicos, termodinâmicos e o efeito do pH. Segundo os dados obtidos por Vieira et al. (2009) o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda-ordem e o modelo que descreve a isoterma de adsorção é o de Freundlich. Os dados termodinâmicos para todos os corantes usados no experimento mostraram valores exotérmicos para a entalpia, com a capacidade de remoção do corante diminuindo com o aumento da temperatura. Os resultados também mostraram que o pH interfere diretamente no percentual de remoção, a diminuição do pH afeta fortemente o processo de adsorção, apresentando um percentual de remoção de 43,4% a pH 6,0 para 99,5% a pH 1,0, estando diretamente relacionado com o pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}).

Vieira et al. (2011) estudaram o processo de adsorção do carvão de epicarpo de coco de babaçu (CECB) na remoção de corantes violeta brilhante de remazol 5R, azul de remazol 160, Ruby S2G, Idantreno verde oliva e o vermelho de remazol 5R oriundos da indústria têxtil. Nesse estudo foi avaliado o tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio, os modelos que descrevem a cinética e a isoterma de adsorção e o efeito do pH na remoção dos corantes. Os resultados obtidos mostram que a adsorção é dependente do pH da solução dos corantes estando diretamente relacionado com o pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do CECB. O equilíbrio de adsorção aconteceu em 30, 40 e 60 minutos e os modelos de cinética e isotermas que melhor se ajustaram aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda-ordem e Dubinin-Radushkevich, respectivamente.

Segundo Leal et al. (2012) o uso dos resíduos da casca do babaçu para tratar efluentes orgânicos de soluções aquosas mostra-se bastante promissoras. Em seus estudos utilizaram o mesocarpo de coco de babaçu *in natura* como adsorvente da molécula modelo de AM. Os resultados obtidos mostram que o processo de adsorção é dependente do pH da solução, cujo os melhores resultados de capacidade de remoção foram obtidos na faixa de pH entre 7,0 e 10,0. Observa-se que o equilíbrio de adsorção foi atingido após 30 minutos, apresentando uma remoção de cerca de 90% da concentração inicial, cuja a eficiência de adsorção aumentou quando a quantidade de adsorvente aumentou de 0,05g (1:200) para 0,1g (1:100). Portanto o material mostrou-se bastante promissor na remoção do AM, uma vez que o material *in natura* removeu quase 90% da cor do corante.

Cruz et al. (2012) realizaram um estudo granulométrico com carvão preparado a partir dos resíduos de babaçu. Nesse estudo também foi avaliado a capacidade de remoção do AM em solução aquosa com o carvão de babaçu ativado com H_3PO_4 . Os resultados obtidos mostram que o diâmetro médio determinado foi de 500,4 μm , classificando-se portanto como um pó grosso e que o carvão ativado derivado do babaçu conseguiu adsorver 97,2% do AM mostrando-se como um bom adsorvente na remoção de resíduos industriais.

3.5 AGENTES ATIVANTES

Algumas substâncias de origem inorgânica são utilizadas como agentes ativantes na produção do carvão ativado. O ácido fosfórico (H_3PO_4) e o cloreto de zinco ($ZnCl_2$) são os principais ativantes utilizados.

Alguns estudos foram encontrados na literatura utilizando o H_3PO_4 e $ZnCl_2$ como agentes ativantes. Ozdemir et al. (2014) estudaram a preparação do carvão ativado com $ZnCl_2$ a partir do caule de uva. Em seus estudos, avaliaram o tempo e a temperatura de carbonização, o tempo de impregnação e a razão carvão: $ZnCl_2$ no processo de ativação. Os resultados mostram que as melhores condições para a produção deste carvão ativado é a carbonização na temperatura de 700 °C durante 120 minutos, com uma impregnação do $ZnCl_2$ por 36 horas na razão 2: 2. Os resultados mostram que a área superficial do carvão pelo método BET foi de 1.411 $m^2 g^{-1}$, cujo volume de poro foi de 0,723 $cm^3 g^{-1}$. Portanto, este material apresentou uma boa área superficial, indicando ser um bom material adsorvente obtido a baixo custo que pode ser utilizado para fins industriais.

Zuo et al. (2009) estudaram a preparação de carvão ativado com H_3PO_4 a partir de materiais lignocelulósicos. Duas condições foram realizadas na ativação do material: a primeira foi manter uma amostra tampada e a outra aberta durante a pirólise após a impregnação com o H_3PO_4 e a segunda condição foi variar a massa do material de partida para a impregnação. Os estudos revelaram que a impregnação do H_3PO_4 aumentou a porosidade, principalmente nas condições de recipiente fechado e com o aumento da massa do material precursor, onde ocorreu o desenvolvimento de uma estrutura mesoporosa. Os ensaios de adsorção

mostraram que o carvão tratado com o H_3PO_4 removeu 500 mg g^{-1} de vitamina B em solução, sendo muito melhor a adsorção que em outras amostras que removeu 430 mg g^{-1} da vitamina B em materiais de estrutura semelhante.

Vários outros estudos também são relatados na literatura usando o ZnCl_2 e o H_3PO_4 como agente ativante de materiais carbonáceos, obtendo-se bons resultados tanto de área superficial quanto na adsorção de materiais de origem orgânica. Benadjemia et al. (2011) obteve carvão ativado com H_3PO_4 a partir de folhas de alcachofra para a remoção de AM. Liu et al. (2010) obteve carvão ativado com H_3PO_4 a partir de resíduos de bambu. Cambuim (2009) produziu carvão ativado com H_3PO_4 a partir do endocarpo do coco da baía para a remoção de Ferro total, Fe (II) e Fe (III) de soluções aquosas sintéticas e de ferro total dissolvido em amostras reais de água com elevado teor deste metal. Pereira (2012) produziu carvão ativado com H_3PO_4 e ZnCl_2 a partir da casca de cacau e do caroço de siriguela para testar sua capacidade adsorvente em proteínas do soro do leite. Wang e Yan (2011) preparam carvão ativado com H_3PO_4 e ZnCl_2 a partir de resíduos de bambu para a remoção de corantes industriais.

Assim como reportado na literatura, essas substâncias são bastante eficazes na ativação de carvões na produção de materiais adsorvente. No entanto, estas também são substâncias que podem apresentar alguns riscos para os seres humanos e para o meio ambiente como descrito a seguir na Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos do H_3PO_4 e ZnCl_2 .

Segundo a FISPQ do H_3PO_4 ou ácido orto-fosfórico, ele é classificado como uma substância corrosiva e inflamável tanto na forma líquida quanto na forma de vapor. Quando decomposta pode formar óxidos fosforosos. É amplamente utilizado nas sínteses químicas, como acidulante, sequestrante e como agente ativante de carvão. Quando descartado no meio ambiente pode ser prejudicial para os organismos aquáticos, pois mesmo na forma diluída esse produto ainda é cáustico. Apresenta efeitos adversos à saúde humana podendo causar queimaduras em todos os tipos de tecidos. Se ingerido pode causar irritação na garganta, dores abdominais, queimaduras severas a boca, garganta e estômago. Quando em contato com a pele é corrosivo, podendo causar vermelhidão e sérias queimaduras. E quando em contato com os olhos pode causar danos permanentes. Em todos os casos citados anteriormente existem procedimentos específicos de primeiros socorros, no entanto a ajuda médica é indispensável.

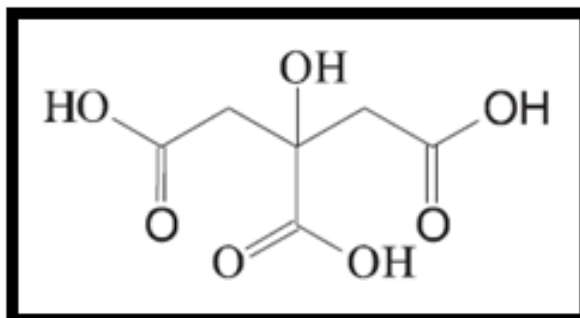
O ZnCl_2 é um sal inorgânico, não inflamável, branco e inodoro. Apresenta diversos danos a saúde humana. Segundo a FISPQ, quando o ZnCl_2 é inalado causa irritação ao trato respiratório produzindo dores na garganta, tosse e dificuldade para respirar. Quando em contato com a pele ou com os olhos pode causar irritação, vermelhidão, dor e no caso dos olhos visão embaçada. Quando ingerido pode causar gastroenterites graves, dor abdominal, vômito, diarreia, tremores, fraqueza, paralisia e disritmia cardíaca. Quando ingerido em doses maiores pode levar a morte por falência respiratória, tendo estimado como dose letal em seres humanos aproximadamente 1g da substância.

Assim, procuram-se novos materiais que possam ser utilizados como agentes ativantes ou como agentes modificadores que apresentem baixos níveis de toxicidade aos seres humanos e ao meio ambiente.

3.5.1 Ácido cítrico

O ácido cítrico (Figura 7) é um antioxidante utilizado como conservante e acidulante na indústria alimentícia. É um ácido orgânico fraco que apresenta três grupos carboxilas ($-\text{COOH}$) cuja fórmula molecular é $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ e massa molar $192,12 \text{ g mol}^{-1}$. Sua acidez é devido aos grupos carboxilas que podem perder um próton em solução. Como consequência da liberação dos prótons forma-se o íon citrato, que são bons controladores de pH e agem como íons quelantes.

Figura 7- Fórmula estrutural do ácido cítrico.



Fonte: Widsten et al. (2014).

Segundo a FISPQ para o ácido cítrico, esse composto não é tóxico, não inflamável, biodegradável, não apresenta perigo para a saúde humana, pois trata-se de um insumo para indústria alimentícia. Não causa danos para o ambiente aquático por se tratar de um produto atóxico e biodegradável, contudo pode oferecer algum risco quando encontrados em altas concentrações, tendo os efeitos desfeitos quando posto na presença de uma grande quantidade de água. Na Tabela 5 encontram-se as propriedades físicas do ácido cítrico.

Tabela 5 - Propriedades físicas do ácido cítrico.

Propriedades físicas	Ácido cítrico
Fórmula molécula	$C_6H_8O_7$
Massa molar	192,12 g mol ⁻¹
Nomenclatura IUPAC	Ácido 2-hidroxi-1, 2,3-propanotricarboxílico
Aparência	Sólido branco e cristalino
Solubilidade em água	133g / 100mL (20° C)
Acidez (pKa)	$Pka_1 = 3,15$
	$Pka_2 = 4,77$
	$Pka_3 = 6,40$

Fonte: <http://www.revista-fi.com/materias/402.pdf>.

Essa propriedade quelante do ácido cítrico e sua acidez podem ser muito eficientes no tratamento de carvão para o uso em processos de adsorção na remoção de corantes já que os íons citratos são bons quelantes e essa capacidade será investigada nesse estudo.

A seguir serão introduzidos tópicos que tratam do estudo cinético e isotérmico de adsorção, apresentando os principais modelos usados na literatura e que também serão aplicados nos dados experimentais desse trabalho.

3.6 ESTUDO CINÉTICO

O estudo da cinética de adsorção é um recurso muito importante, pois além de permitir conhecer o tipo de interação adsorvente - adsorbato através de parâmetros como constante de velocidade e ordem de reação, permite ainda saber qual o tempo no qual acontece o equilíbrio. Determinar como as taxas de adsorção dependem do tipo de material adsorvente e da concentração do adsorbato em solução em meio aquoso é essencial para investigar os melhores tempos e a eficiência de remoção no processo da adsorção, visando também à economia de tempo e conseqüentemente de gastos (SANTOS, 2011; OLIVEIRA, 2009).

Diversos modelos podem ser empregados para determinar os parâmetros da cinética de adsorção. No entanto, existem três modelos que são comumente utilizados: O modelo de Lagergren que descreve uma cinética de pseudo primeira ordem, o modelo de Ho e McKay que descreve uma cinética de pseudo segunda ordem e o modelo descrito por Weber e Morris que considera a difusão intrapartícula um fator determinante na transferência de massa (OLIVEIRA, 2009).

Os modelos de Lagergren e Ho e McKay consideram que a transferência de massa ocorre na camada próxima da superfície do adsorvente. Para o modelo de pseudo-primeira-ordem tem-se a seguinte equação não linearizada que descreve o modelo:

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

Sendo q_e a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio em (mg g^{-1}), q_t a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}) e k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira-ordem. Quando se determina os limites de integração iniciais como zero (0) e finais como t , obtém-se a equação de pseudo-primeira-ordem na sua forma linearizada:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{(2.303)} \quad (2)$$

Para obter-se a constante de velocidade (k_1) de pseudo-primeira-ordem basta plotar o gráfico de $\log (q_e - q_t)$ em função do t do material que se deseja estudar e através do valor da inclinação da reta esse parâmetro pode ser determinado.

O modelo de pseudo-segunda-ordem é descrita pela seguinte equação não linearizada:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio em (mg g^{-1}), q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}) e k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem. Determinando-se os limites de integração para a equação acima tem-se a equação de pseudo-segunda-ordem na sua forma linearizada:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Para determinar o valor da constante de velocidade de pseudo segunda ordem, deve-se plotar o gráfico com os dados de t/q em função de t e através do valor do coeficiente linear da reta obter o valor de k_2 .

Já o modelo proposto por Weber e Morris é utilizado para determinar as etapas envolvidas durante o processo da adsorção. Existem duas etapas principais envolvidas nesse processo: a primeira é aquela na qual as moléculas do adsorbato migram para a superfície do adsorvente também chamada de difusão externa e a segunda é a etapa na qual as moléculas começam a migrar sobre a superfície dos poros, ou seja, difundem se nos poros e são adsorvidas na superfície interna do material (SILVEIRA NETA et al. 2012; OLIVEIRA, 2009). Esse modelo é descrito pela equação 5 como pode ser vista a seguir:

$$q_t = k_{\text{dif}} t^{0,5} + c \quad (5)$$

Sendo q_t a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}), k_{dif} é a constante de difusão intrapartícula expressa em ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) e c é o valor correspondente a extensão da espessura da camada formada na fronteira da difusão externa e da difusão interna. Na qual, através do gráfico de q_t em função de t , é possível determinar k_{dif} e compreender as etapas da adsorção.

3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são curvas obtidas a partir de expressões matemáticas que servem para descrever como ocorre a adsorção entre adsorvente e adsorbato (NIEDERSBERG, 2012). Essas isotermas podem ser descritas por muitos modelos matemáticos, sendo que algumas destas são baseadas na simplificação de modelos físicos de adsorção e dessorção e outras vezes são tratadas na correlação dos dados experimentais (PICCIN et al. 2009).

As isotermas de adsorção foram inicialmente classificadas segundo o tamanho e tipo de poro por Brunauer. Segundo a classificação atual da IUPAC existem seis tipos de isotermas como apresentada na Figura 8.

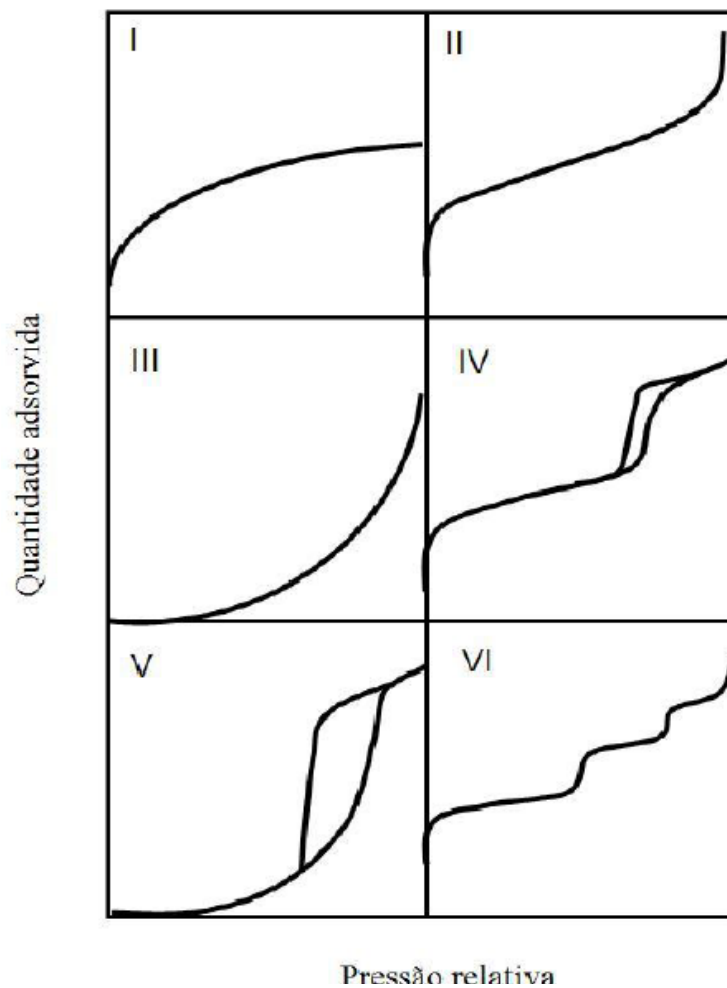
As principais características de cada tipo de isoterma são descritas abaixo segundo as perspectivas de Santos, (2011) e Leofanti et al. (1998).

- As isotermas do tipo I são tipicamente características de sólidos microporosos que ocorrem a baixas pressões relativas devido as fortes interações entre as paredes do poro e o adsorbato. O processo é caracterizado pela formação de monocamadas na superfície externa do material seguindo o comportamento descrito para sólidos macro e mesoporosos. Os principais sólidos que apresentam essas características de microporosidade são os carvões ativados e as zeólitas;
- As isotermas do tipo II e III são caracterizadas pela formação de multicamadas sobrepostas e ocorrem em sólidos não porosos e macroporosos;
- As isotermas do tipo IV e V são caracterizadas por formar multicamadas e corresponderem às isotermas II e III quando se fala em termos de sólidos

mesoporosos. Nesse processo ocorre o fenômeno condensação capilar, onde a quantidade adsorvida tende ao valor máximo, devido o preenchimento completo das estruturas capilares;

- A isoterma do tipo VI ocorre em superfícies uniformes não porosas representando uma adsorção camada a camada;

Figura 8 - Tipos de isotermas segundo a IUPAC.



Fonte: Figueredo, (1989) *apud* Santos, (2011).

3.7.1 Isoterma de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir é o modelo que descreve a adsorção em monocamadas, a isoterma do tipo I, baseada em três princípios fundamentais (ATKINS e PAULA, 2013; DOTTO et al. 2011; PICCIN et al. 2009):

- A adsorção ocorre em sítios ativos específicos e homogêneos devidamente definidos e localizados;
- Cada sítio é responsável por acomodar uma única espécie adsorvida (formando uma monocamada);
- A energia envolvida na adsorção é considerada igual em todos os sítios da superfície, onde a presença de uma espécie não interfere nas espécies adsorvidas nos sítios vizinhos.

A equação de Langmuir é um modelo bastante utilizado para descrever adsorção física e química sobre superfícies sólidas e é descrita na sua forma não linearizada pela equação 6:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (6)$$

Sendo q_e equivalente a quantidade do adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio relacionada com a energia de ligação entre adsorvente e adsorbato e q_m é a representação da quantidade máxima de adsorbato que pode ser adsorvida em uma adsorção. Os valores de K_L e q_m podem ser determinados através da equação linearizada de Langmuir, onde através dos valores de coeficientes linear e angular obtidos pela equação esses parâmetros podem ser definidos como representado na equação 7:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (7)$$

O modelo de isoterma de Langmuir também pode ser expresso em termos de uma constante adimensional (R_L), conhecida como fator de separação, que pode ser utilizada para determinar se o processo de adsorção é favorável ou não. Na Tabela 6 estão relacionados os valores de R_L que determinação se o processo será favorável.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

Tabela 6 - Valores do fator de separação R_L de acordo com os tipos de isotermas.

R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptada de Dotto et al. (2011).

3.7.2 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich foi desenvolvida a fim de suprir a limitação da equação de Langmuir, na qual assume que a adsorção em uma dada superfície não é influenciada pela adsorção nos sítios vizinhos e que cada sítio só adsorve uma unidade de adsorbato.

A isoterma de Freundlich é utilizada para superfícies heterogêneas, onde a adsorção ocorre em multicamadas, ou seja, as moléculas já adsorvidas na superfície servem como sítios disponíveis para outras moléculas serem adsorvidas, apresentando assim sítios com energias diferentes (DOTTO et al. 2011; PICCIN et al. 2009). As equações não linear e linear para o modelo de Freundlich são apresentadas a seguir respectivamente:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (10)$$

Sendo q_e a quantidade do adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}), assim como já foi mencionado para o modelo de Langmuir, k_F é a constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção e n é o fator de heterogeneidade. Plotando-se o gráfico de $\log q_e$ em função de $\log C_e$ pode-se determinar as constantes K_F e n através dos valores dos coeficientes linear e angular obtido na regressão linear.

3.7.3 Isoterma de Temkin

O modelo de isoterma de Temkin mostra como ocorre às interações entre adsorvente e adsorbato. Como relatado por (DOTTO et al. 2011) essa isoterma assume que ocorre uma diminuição linear do calor de adsorção a medida que as moléculas vão recobrando a superfície do adsorvente devido as interações adsorvente-adsorbato.

As equações para o modelo de isoterma de Temkin não linear e linear são apresentadas nas pela equação 11 e 12 respectivamente:

$$q_e = a_T (\ln K_T C_e) \quad (11)$$

$$q_e = a_T \ln K_T + a_T \ln C_e \quad (12)$$

Onde K_T é a constante de ligação no equilíbrio (L mg^{-1}), a constante a_T está relacionada ao calor de adsorção. Essas constantes podem ser obtidas através do gráfico de q_e em função de $\ln C_e$. Onde a_T é o coeficiente angular e $\ln K_T$ é o coeficiente linear da equação.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O Carvão de coco de babaçu (CCB) utilizado neste trabalho foi proveniente do estado do Maranhão. O carvão foi triturado, pulverizado com almofariz e pistilo e peneirado em uma malha com uma razão de tamanho de poros da ordem de 100 mesh (Figura 9). O azul de metileno (AM) utilizado nos ensaios e o ácido cítrico utilizado na modificação do CCB são do fabricante SYNTH.

Figura 9 - Preparo inicial do carvão de coco de babaçu.



Fonte: Autor.

4.1 MODIFICAÇÃO DO CARVÃO DE COCO DE BABAÇU

O CCB utilizado nesse trabalho foi tratado com ácido cítrico na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a fim de ativar os sítios ativos do carvão. Utilizou-se aproximadamente 6g de CCB para cada 100 mL da solução de ácido cítrico. A mistura ficou em contato sob agitação magnética por 4 h. Posteriormente, o carvão foi filtrado e lavado com água destilada até obter um $\text{pH} \cong 7,0$ e seco em estufa com circulação forçada de ar a 60° C por 4 h até massa constante e armazenado em embalagens de polipropileno devidamente fechadas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) foram realizadas em um espectrômetro de Infravermelho Shimadzu, modelo FTIR-8400S da série IRAffinity - 1, na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 400 cm^{-1} utilizando-se pastilhas de KBr.

4.2.2 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

O equipamento utilizado para as análises termogravimétricas e Análise Térmica Diferencial foi o Analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo modelo SDTQ600 da TA Instruments. A massa das amostras utilizada nas análises foi de aproximadamente 7 mg, em uma razão de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de nitrogênio e ar sintético com fluxo de gás de 100 mL/min e cadinho de platina até a temperatura de 1000 $^{\circ}$ C.

4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

Para a caracterização da estrutura cristalina utilizou-se os parâmetros de difração de Raios-XAs, em um aparelho Bruker D2 Phaser utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, com passo de 0,02 $^{\circ}$, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV, utilizando um detector Lynxeye.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esse procedimento foi realizado em um Microscópio Eletrônico de Varredura - Modelo Philips XL-30. Para a obtenção das imagens as condições instrumentais foram: 5 V, diâmetro do feixe 4,0 (aumento de acordo com a necessidade de cada amostra). As amostras foram afixadas no suporte utilizando fita de carbono. As imagens foram processadas no *software* do equipamento Philips XL - 30.

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.3.1 Obtenção da curva de calibração para o azul de metileno

Para a construção da curva de calibração do AM foi preparada uma solução mãe na concentração de 30 mg L^{-1} e pH 6,0, a qual foi diluída preparando-se sete soluções padrões nas concentrações de 1, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mg L^{-1} . Após o preparo das soluções foi realizada a leitura em quintuplicata em um espectrofotômetro modelo UV-1800 da Shimadzu no comprimento de onda de 664 nm, obtendo-se a curva de calibração.

4.3.2 Estudo da capacidade de remoção do corante em um efluente sintético

Para o estudo da capacidade de remoção do AM em um efluente sintético, preparou-se uma solução mãe na concentração de 30 mg L^{-1} e pH 6,0 cujo a qual foi diluída preparando as soluções nas concentrações de 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 mg L^{-1} . Todos os ensaios de adsorção foram realizados utilizando o método do banho finito, no qual suspendeu-se 100 mg de adsorvente (CCBMod) em 30 mL da solução aquosa do AM em uma mesa agitadora a $150 \text{ rpm} \pm 1$. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente ($25,0 \pm 1,0^\circ \text{ C}$), alíquotas de 5 mL do adsorbato foram

coletadas a cada 10 minutos e levada para centrifugação por 10 minutos. Após esse processo de separação, a solução sobrenadante foi recolhida e levada para análise espectrofotométrica em um espectrofotômetro modelo UV-1800 da Shimadzu.

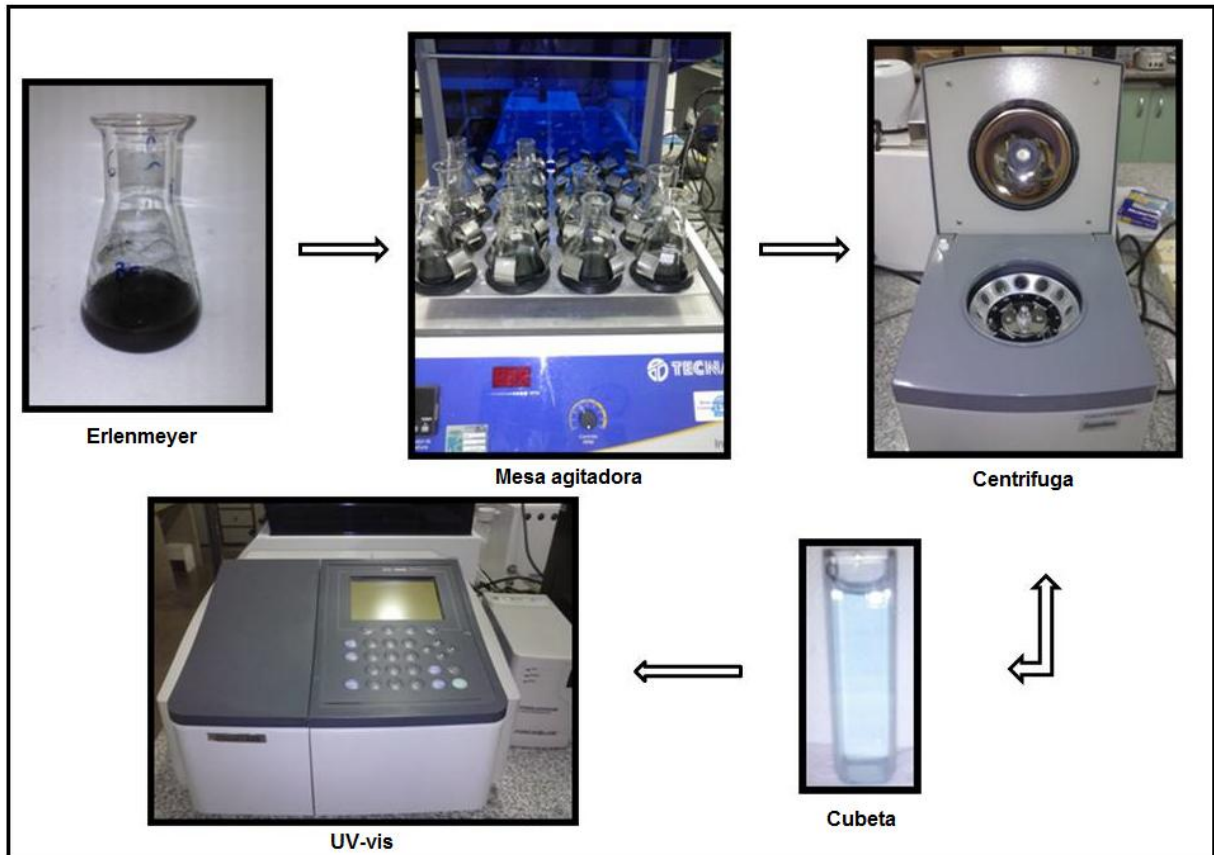
4.3.3 Estudo da influência do pH no processo de adsorção

Para o estudo da influência do pH utilizou-se soluções de AM na concentração de 10 mg L^{-1} com pH correspondentes a 3,0, 6,0 e 10,0. Os valores de pH foram ajustados utilizando-se soluções de HCl e NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Para os ensaios de adsorção suspendeu-se 100 mg de adsorvente (CCBMod) em 30 mL da solução aquosa do AM com o pH modificado (medido em um pHmetro Tecnonon modelo PA2010) sob agitação de $150 \text{ rpm} \pm 1$.

4.3.4 Estudo da cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi obtida suspendendo-se 100 mg de adsorvente (CCBMod) em 30 mL da solução aquosa do AM na concentração de 6 mg L^{-1} sob agitação de $150 \text{ rpm} \pm 1$. Para que se pudesse determinar o melhor tempo de saturação do carvão, tendo a adsorção sido realizada de 0 a 100 minutos. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente ($25,0 \pm 1,0^\circ \text{ C}$) e a pH natural da solução de AM (pH 6,0) medido em um pHmetro Tecnonon modelo PA2010. Alíquotas de 5 mL do adsorbato foram coletadas a cada 10 minutos e levada para centrifugação por 10 minutos. Após esse processo de separação, a solução sobrenadante foi recolhida e levada para análise espectrofotométrica como pode ser observado no esquema abaixo (Figura 10).

Figura 10 - Esquema do procedimento experimental para todas as etapas dos ensaios de adsorção.



Fonte: Autor.

A percentagem de adsorção do corante foi calculada pela Equação 13:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (13)$$

onde, C_i e C_f são as concentrações inicial e final do corante, respectivamente. A quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio q_e (mg g^{-1}) foi obtida usando a Equação 14.

$$q_e = \frac{V}{M} (C_i - C_e) \quad (14)$$

onde, C_i e C_e representam as concentrações iniciais e no equilíbrio do corante (mg L^{-1}), respectivamente, V é o volume da solução (L) e M é a massa do adsorvente (g).

A tabela 7 mostra um resumo das condições experimentais adotadas para a realização desses ensaios.

Tabela 7 - Resumo das condições experimentais usadas para o estudo da cinética de adsorção.

Condições experimentais	
Concentração	6 mg L^{-1}
Massa do adsorvente	100 mg
Volume do adsorbato	30 mL de efluente para cada 100 mg de solução.
pH	6,0

4.3.5 Estudo das isotermas de adsorção

Para o estudo isotérmico, suspendeu-se 100 mg de adsorvente (CCBMod) em 30 mL de soluções aquosa do AM variando a concentração de 6 a 16 mg L^{-1} sob agitação de 150 rpm \pm 1, em um intervalo de tempo predeterminado pela cinética de adsorção na qual a condição de equilíbrio foi alcançada. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente ($25,0 \pm 1,0^\circ \text{C}$) e a pH natural da solução do AM (pH 6,0) medido em um pHmetro TecnoPON modelo PA2010. Após o tempo estabelecido, alíquotas de 5 mL do adsorbato foram coletadas a cada 10 minutos e levada para centrifugação por 10 minutos. Após esse processo de separação, a solução sobrenadante foi recolhida e levada para análise por espectrofotometria UV-vis.

A tabela 8 mostra uma síntese das condições experimentais adotadas para esses ensaios.

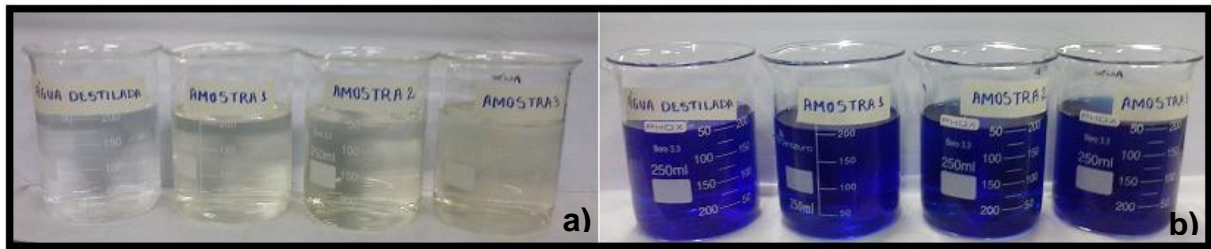
Tabela 8 - Resumo das condições experimentais usadas para o estudo das isotermas de adsorção.

Condições experimentais	
Concentração	6, 8, 10, 12, 14 e 16 mg L ⁻¹
Massa do adsorvente	100 mg
Volume do adsorbato	30 mL de efluente para cada 100 mg de solução.
pH	6,0
Tempo de equilíbrio	60 minutos

4.3.6 Preparo do efluente real

Para avaliar as amostras de efluentes coletados na ETE da UFRN, realizou-se o experimento utilizando quatro amostras de efluentes oriundos do valo de oxidação, do tanque de decantação, do tanque final pós-tratamento (água de reuso) e um padrão de comparação com água destilada. Em um béquer, adicionou-se 200 mL da solução do efluente da ETE, acrescentando à solução 0,32 mL de AM a 1% a fim de obter uma solução com a concentração de aproximadamente 16 mg L⁻¹, cujo valor está na mesma faixa de concentração dos testes realizados nesse estudo para o efluente sintético (Figura 11). O mesmo procedimento foi realizado para as demais amostras, incluindo o padrão de água destilada. As amostras foram armazenadas ao abrigo da luz em recipiente fechado. A leitura das amostras foi realizada em espectrofotômetro modelo UV-1800 da Shimadzu, onde foram acompanhadas durante 14 dias para observar a redução da coloração do AM pelos microorganismos. Após as leituras, as amostras foram armazenadas em um recipiente para o tratamento posterior.

Figura 11 - Amostras da ETE antes (a) e depois (b) da adição do AM. Amostra 1: água de reuso, Amostra 2: efluente do tanque de decantação e Amostra 3: efluente do valo de oxidação.



Fonte: Autor.

4.3.7 Estudo da capacidade de remoção do AM em um efluente real

Para o estudo da capacidade de remoção do AM em um efluente real, o tratamento do efluente foi realizado mudando o pH do efluente de 7,0 (pH natural do efluente) para 10,0 a fim de melhorar o processo de adsorção. O pH foi ajustado com uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. A adsorção foi realizada utilizando-se 100 mg de adsorvente (CCBMod) em 30 mL da solução do efluente em uma mesa agitadora a 150 rpm ± 1. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25,0 ± 1,0° C), alíquotas de 5 mL do adsorbato foram coletadas a cada 10 minutos e levada para centrifugação por 10 minutos. Após esse processo de separação, a solução sobrenadante foi recolhida e levada para análise espectrofotométrica em um espectrofotômetro modelo UV-1800 da Shimadzu. Todos os testes foram realizados em duplicata. Na Tabela 9 encontram-se algumas condições adotadas visando melhorar o processo de adsorção.

Tabela 9 - Resumo das condições experimentais usadas na remoção do AM em um efluente real.

Condições experimentais	
Concentração	≈ 10 mg L ⁻¹
Massa do adsorvente	100 mg
Volume do adsorbato	30 mL de efluente para cada 100 mg de solução.
pH	10

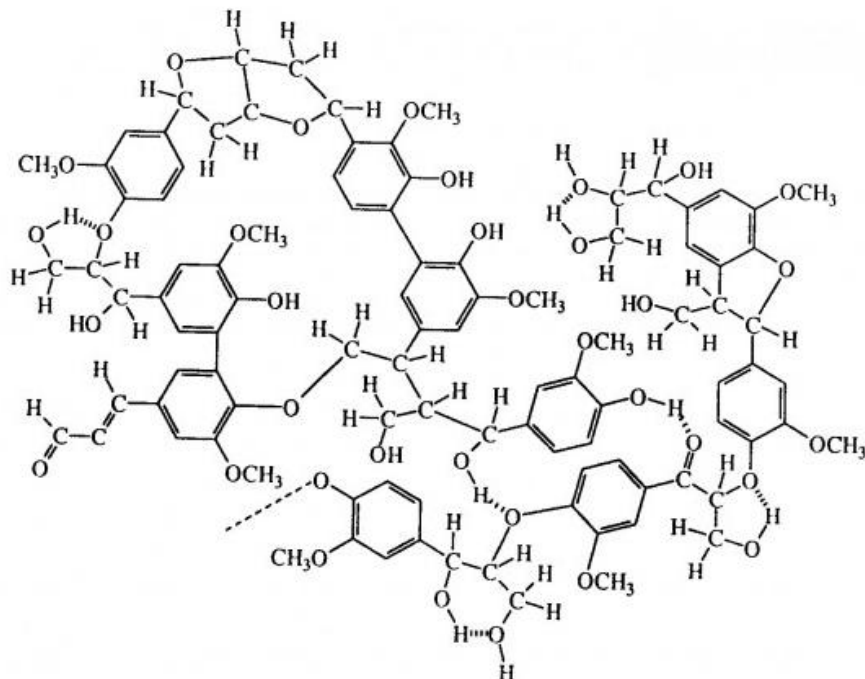
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

O espectro de absorção molecular na região do infravermelho para o CCB apresenta-se bastante complexo devido o largo número de grupos funcionais presentes na lignina (Figura 12) que é o principal constituinte dos materiais carbonáceos, incluindo o CCB.

Figura 12 - Modelo da molécula da lignina com seus grupos funcionais.



Fonte: <http://www.infoescola.com/compostos-quimicos/lignina/>.

Como pode ser observada no espectro de absorção molecular na região do IV para o CCB (Figura 13), a banda alargada presente na região de 3636 a 3210 cm^{-1} é característica da deformação axial dos grupos O–H presente na amostra. As bandas apresentadas em 2942, 2892 e 2869 cm^{-1} são características da deformação axial

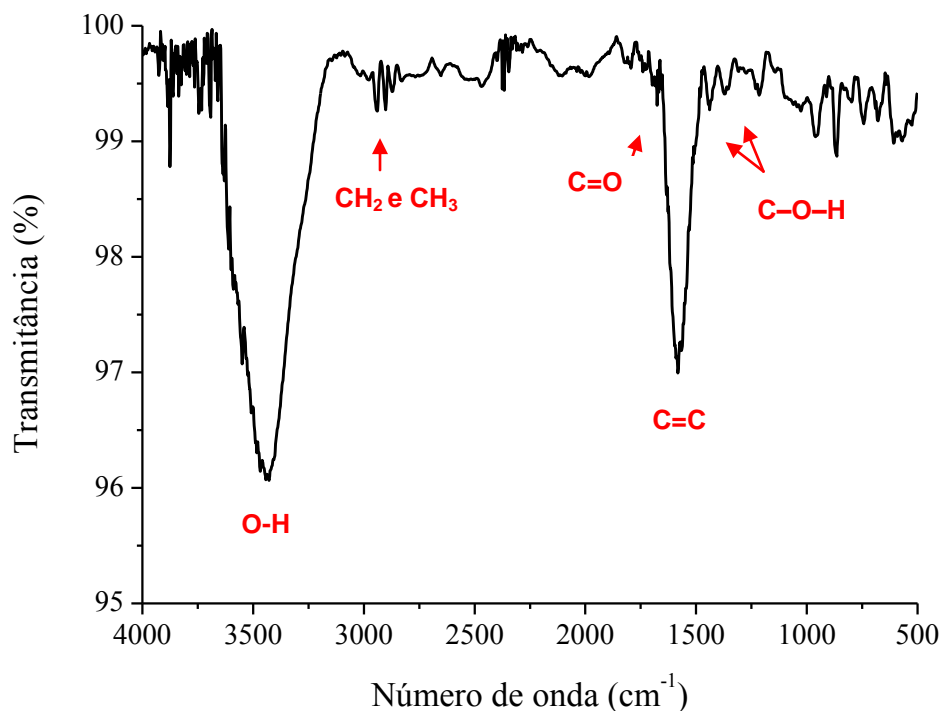
dos grupos -CH_2 e CH_3 . A região entre 1791 e 1740 cm^{-1} apresenta bandas características da deformação axial das ligações C=O de grupos carboxílicos. As bandas entre 1436 e 1371 cm^{-1} são provenientes da deformação angular no plano do grupo C-O-H e a banda levemente alargada de intensidade média na região de 939 cm^{-1} é proveniente da deformação angular fora do plano do grupo O-H características de grupos carboxílicos. Na região entre 1668 e 1581 cm^{-1} há bandas que indicam a deformação axial das ligações C=C de anéis aromáticos. Já as bandas entre 1211 e 1023 cm^{-1} indicam a deformação angular do grupo C-O-C característica de ésteres. Entre 864 e 524 cm^{-1} aparecem bandas que indicam a presença de anéis aromáticos monossustituídos (VIEIRA et al. 2011; MACEDO et al. 2006).

O espectro de absorção molecular na região do IV para o ácido cítrico mostra uma banda aguda característica de hidroxila livre de álcool na região de 3641 a 3486 cm^{-1} . A banda em 777 cm^{-1} é característica da deformação angular fora do plano do grupo O-H em ligações de hidrogênio. O espectro mostra ainda uma banda larga na região de 3412 a 2500 cm^{-1} referente à deformação axial de O-H . As bandas de deformação axial de C-H referente ao grupo alquila ligados aos grupos -COOH são geralmente mais fracas e são sobrepostas à banda larga O-H na região de 2989 cm^{-1} . A banda fina observada na região de 3446 cm^{-1} após a banda característica do grupo O-H é referente às bandas harmônicas e de combinação que ocorrem a maiores comprimentos de onda. As bandas em 1766 e 1705 cm^{-1} correspondem à deformação axial do grupo C=O , aparecem duas bandas devido os diferentes tipos de carboxilas presente no ácido cítrico. A deformação axial do grupo C-O é caracterizada pela presença de duas bandas entre 1355 e 1215 cm^{-1} . Já as duas bandas presentes entre 1436 e 1389 cm^{-1} é proveniente da deformação angular no plano do grupo C-O-H . Na região de 939 cm^{-1} encontra-se uma banda levemente alargada de intensidade média proveniente da deformação angular fora do plano do grupo O-H (SILVERSTEIN, 2006). A Figura 14 ilustra o espectro de absorção molecular na região do IV para o ácido cítrico com as referidas bandas citadas acima.

Já o espectro de absorção molecular na região do IV para o CCBMod (Figura 15) apresentou uma diminuição na complexidade de distribuição de bandas provavelmente atribuída a um mascaramento das bandas funcionais. No entanto, as bandas principais permaneceram inalteradas, como a banda alargada referente à

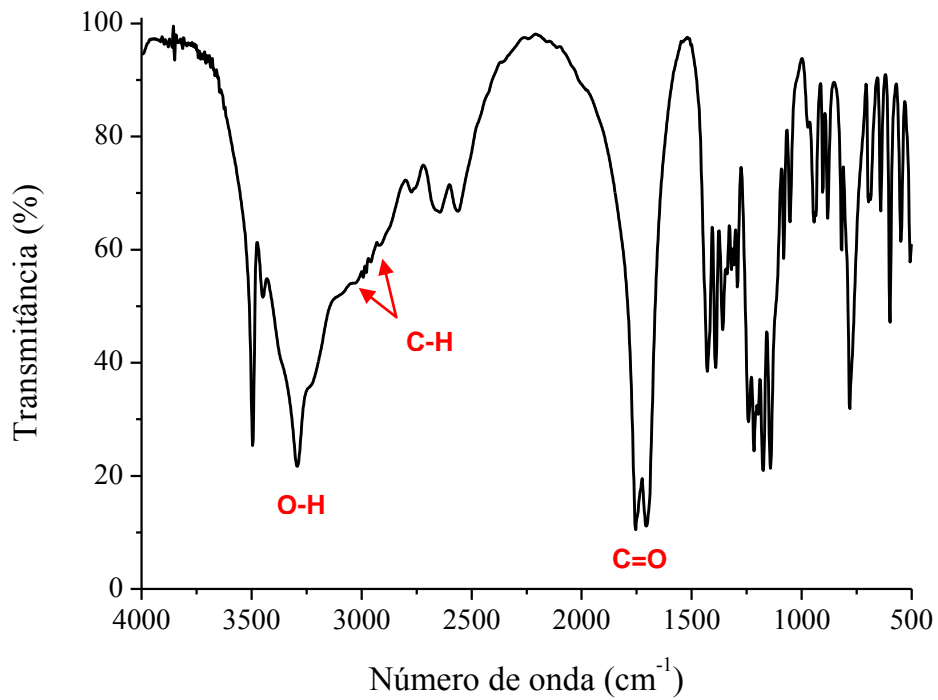
deformação axial do grupo O–H na região de 3680 a 3166 cm^{-1} e as bandas apresentadas em 2992 e 2840 cm^{-1} características da deformação axial dos grupos – CH_2 e CH_3 . Entretanto, as bandas nessa região apresentaram-se com menor intensidade do que as bandas dessa mesma natureza no espectro de IV do CCB. Isso pode indicar uma modificação dos grupos – CH_2 e CH_3 após o tratamento com o ácido cítrico. Uma banda de baixa intensidade pode ser observada na região de 1769 cm^{-1} , banda que pode ser observada com maior intensidade no espectro de IV do CCB em 1791 cm^{-1} característico da deformação axial das ligações C=O de grupos carboxílicos. A banda na região de 1566 cm^{-1} característica da deformação axial das ligações C=C de anéis aromáticos apresentou uma diminuição na intensidade, assim como as bandas na região entre 864 e 524 cm^{-1} que também indicam a presença de anéis aromáticos monossustituídos, apresentaram uma diminuição na intensidade das bandas do CCBMod que praticamente desapareceram quando comparado com as bandas apresentadas no CCB (VIEIRA et al. 2011 e MACEDO et al. 2006).

Figura 13 - Espectro de absorção molecular na região do IV para o CCB.



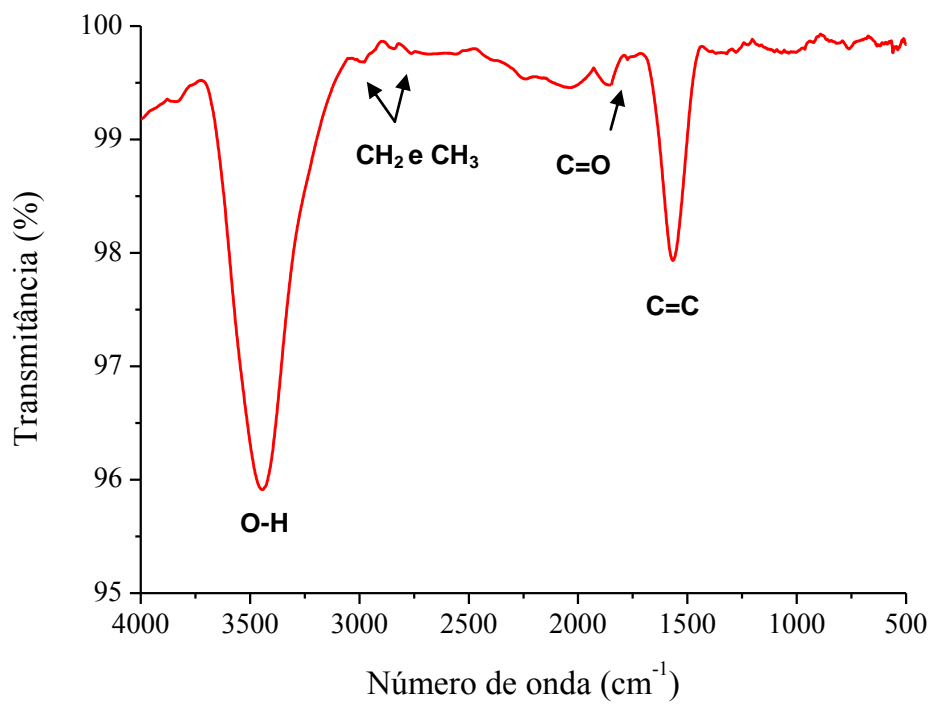
Fonte: Autor.

Figura 14 - Espectro de absorção molecular na região do IV para o ácido cítrico.



Fonte: Autor.

Figura 15 - Espectro de absorção molecular na região do IV para o CCBMod.



Fonte: Autor.

Essas diferenças observadas nos espectros de IV do CCBMod e do CCB provavelmente podem ser justificadas pelas observações de Franco (2010). Os seus estudos falam sobre o tratamento ácido e alcalino de amostras contendo lignina. Para o autor, o tratamento alcalino sobre a lignina é aplicado para remover impurezas da superfície, retirando graxas e ceras, removendo parcialmente a lignina e a hemicelulose e aumentando a rugosidade da superfície da fibra promovendo a limpeza da superfície. Já o tratamento ácido é aplicado como catalisador para promover reações na lignina que promove a degradação do material através de reações de substituição e pela quebra das ligações. No entanto, essas reações são promovidas por ácidos fortes, o que não é o caso do ácido cítrico usado nesse estudo. Contudo, foi possível notar que houve modificação na superfície do CCB já que apesar do ácido cítrico ser um ácido fraco ele é tricarboxilado e isso pode favorecer o processo de modificação. Segundo Franco (2010), as reações de ácidos sob a lignina ocorrem sobre átomos de carbono de anéis aromáticos e essas foram as principais bandas afetadas no CCBMod na região entre 1566, 864 e 524 cm^{-1} .

Portanto, quando se compara os espectros de IV do CCB, CCBMod e do ácido cítrico, pode-se observar que o ácido cítrico promoveu uma modificação na superfície do carvão, indicado pela redução na quantidade de bandas característica de carbono de anéis aromáticos como já mencionado anteriormente.

5.1.2 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Figura 16 apresenta as curvas TG e DTA para o CCB e CCBMod em atmosfera de ar sintético. É possível observar pela curva TG do CCB que há três eventos de perdas de massa. No primeiro evento ocorreu uma perda de massa de 1,64% na faixa de temperatura de 38,2 a 114,7° C, correspondendo a uma etapa de desidratação. Um segundo evento ocorreu na faixa de temperatura de 282,1 a 530,7° C com uma perda de massa de 89,15% referente à oxidação da matéria orgânica. Essa etapa é caracterizada por apresentar a maior perda de massa da amostra e isso se deve ao fato da atmosfera ser oxidante e favorecer uma reação de oxidação do CCB com formação de dióxido de carbono (CO_2). Uma terceira etapa de perda de massa foi evidenciada correspondendo à decomposição do material no

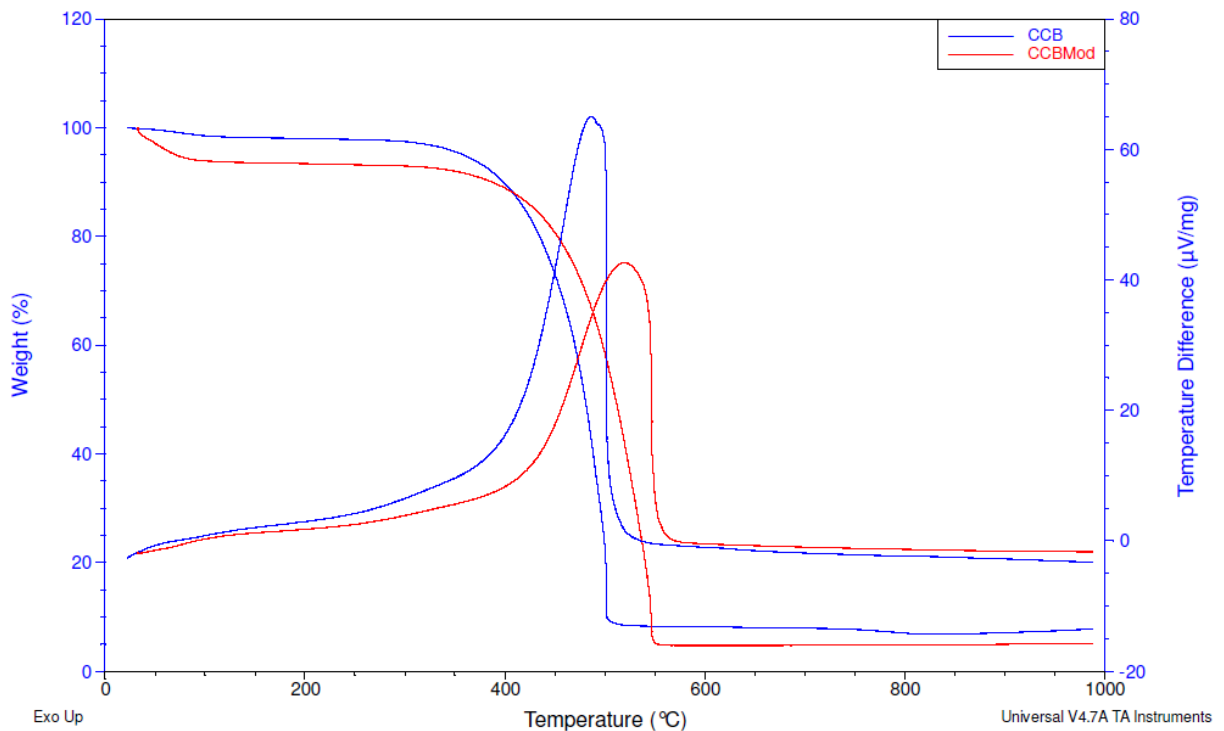
intervalo de temperatura de 750,9 a 814,2° C com formação de resíduo final de 7,77%, provavelmente constituído por cinzas. Esses dados estão coerentes com os resultados obtidos por Vieira et al. (2010) para o mesocarpo de coco de babaçu no estudo de ativação química por diferentes precursores sobre as fibras do babaçu. E também são congruentes com os resultados de Rosa et al. (2011) no estudo do comportamento térmico do mesocarpo de babaçu, do amido e da celulose.

Já para a curva TG do CCBMod (Figura 16) pode-se observar a presença de dois eventos de perdas de massa. No primeiro evento ocorreu uma perda de massa de 6,21% na faixa de temperatura de 32,8 a 107,3° C, correspondendo a uma etapa de desidratação. Um segundo evento ocorreu na faixa de temperatura de 257,2 a 566,9° C com uma perda de massa de 88,34% referente à oxidação da matéria orgânica. Comportamento bastante semelhante às perdas de massas apresentadas para o carvão sem modificações, na mesma faixa de temperatura, apenas com mudança na quantidade de água presente na amostra provavelmente devido a amostra tratada com o ácido cítrico ter absorvido água da atmosfera. Apresentando um resíduo final de 5,07% provavelmente constituído por cinzas.

Observando-se a curva DTA do CCB (Figura 16) em atmosfera de ar sintético, nota-se a presença de um único pico exotérmico, que começou a ser delineado a partir de 23,1° C e registrou seu patamar máximo em 486,3° C. Esse pico exotérmico registrado é referente à etapa de oxidação do CCB conforme indicado na curva TG e está coerente com os resultados obtidos por Barros (2011) no estudo do comportamento térmico do mesocarpo de babaçu na avaliação biofarmacotécnica do potencial de excipiente farmacêutico.

Já a curva DTA do CCBMod (Figura 16) em atmosfera de ar sintético apresentou um pico exotérmico que começou a ser delineado a partir de 258,4° C onde seu patamar máximo foi registrado em 520,3° C. O pico exotérmico registrado é referente à etapa de oxidação do CCBMod como foi verificado pela curva TG e segue em concordância com os demais dados obtidos na análise térmica.

Figura 16 - Curvas TG e DTA para o CCB e CCBMod em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Autor.

Na Figura 17, encontram-se as curvas TG e DTA para o CCB e CCBMod em atmosfera de N_2 . Observando-se a curva TG do CCB é possível verificar no intervalo de temperatura de 27,0 a 115,5° C uma perda de massa de 1,47 % referente à umidade presente na amostra. A partir da temperatura de 136,6° C começa uma etapa de decomposição lenta que se prolonga até 1000,0° C. Um fato bastante interessante de se observar nessa curva termogravimétrica é que em presença de ar sintético a estabilidade térmica do carvão foi diminuída, como foi visto na Figura 16, apresentando apenas uma pequena quantidade de resíduo correspondente a 7,77 %, enquanto que em atmosfera de N_2 (Figura 17) resultaram 83,43 % de resíduo final na faixa de temperatura de 987,7° C. Esses dados estão congruentes com os resultados de Soares (2011), onde o comportamento térmico de amostras de madeiras apresentou uma menor decomposição frente à atmosfera de nitrogênio do que as amostras em atmosfera de ar sintético. Essa maior estabilidade frente a uma atmosfera inerte se deve ao fato da menor quantidade de gases oxidantes presente nessa atmosfera e conseqüentemente desfavorecendo a reação de oxidação.

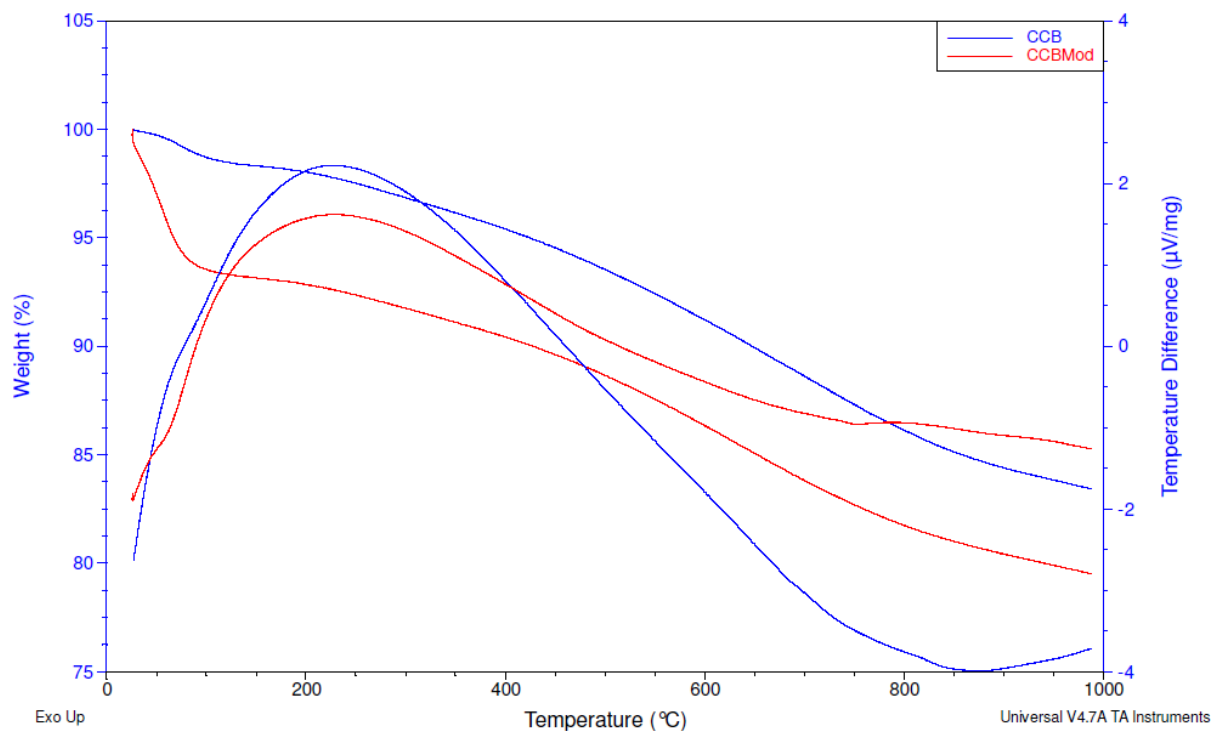
Observando-se a curva TG do CCBMod em atmosfera de N_2 (Figura 17) é possível verificar no intervalo de temperatura de 25,84 a 100,66° C uma perda de

massa de 6,47 % referente à umidade presente na amostra. A partir da temperatura de 114,4° C começa uma etapa de decomposição lenta que se prolonga até 1000° C, formando um resíduo final de 79,50%. Comportamento esse semelhante à análise do CCB, ou seja, a estabilidade térmica do carvão diminui apenas na presença de ar sintético.

A curva DTA do CCB em atmosfera de N₂ (Figura 17) apresenta um pico exotérmico alargado na região de 226,3° C. Esse pico é característico da decomposição do material e como pode ser comparado pela curva TG, esse pico é alargado, pois a decomposição acontece de forma lenta se prolongando até 1000° C devido o material se manter estável frente a uma atmosfera inerte.

Já a curva DTA do CCBMod em atmosfera de N₂ (Figura 17) mostra um pico exotérmico alargado na região de 229,1° C. Esse pico é característico da decomposição do material e assim como os resultados obtidos da curva DTA para o CCB, o pico apresenta-se alargado, pois trata-se de uma decomposição lenta do material já que este mantém estável frente a uma atmosfera inerte.

Figura 17 - Curvas TG e DTA para o CCB e CCBMod em atmosfera de N₂.



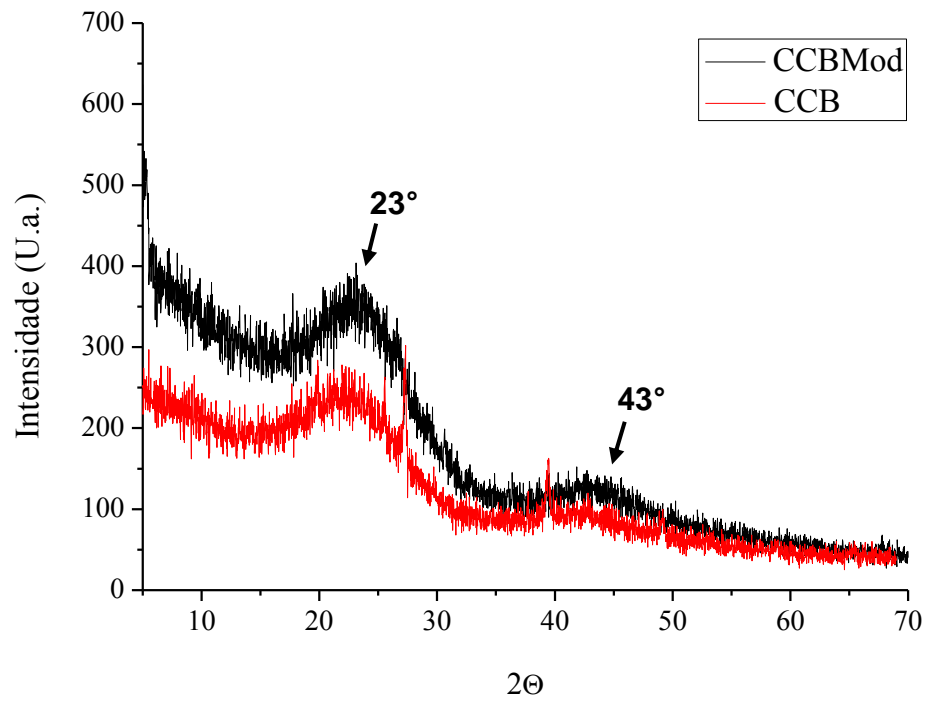
Fonte: Autor.

5.1.3 Difração de Raios-X

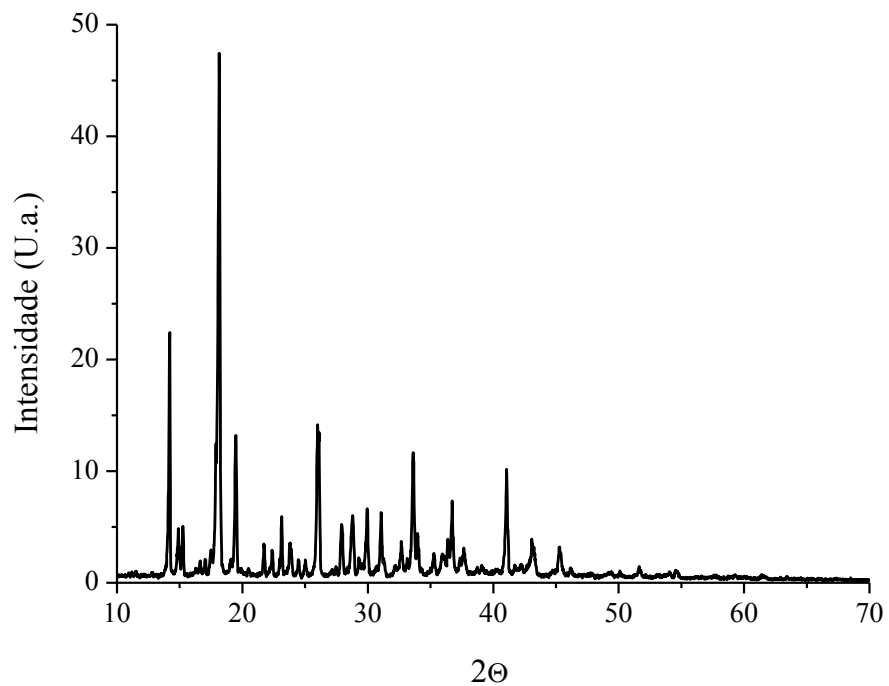
Os difratogramas de raios-X para as amostras de CCB e CCBMod são apresentadas na Figura 18. As reflexões foram localizadas nos valores de 2θ variando entre 2 a 70°. Como pode ser observado nos difratogramas, as amostras de CCB e do CCBMod apresentaram características de material não cristalino (amorfo), conforme as reflexões alargadas em valores de 2θ próximos a 23° correspondente ao carbono e em 43° correspondente ao carbono grafite (SHIMABUKU et al. 2013).

Não foi observada nenhuma reflexão na amostra de CCBMod correspondente a reflexão para o ácido cítrico (Figura 19), significando que as modificações do ácido cítrico sob o carvão não ocorreram pela adição desse material na superfície do CCB, dados estes concordantes com o que já foi discutido na caracterização pelos espectros de IV.

As reflexões apresentadas no difratograma do CCB em valores de 2θ próximos 27, 39 e 49° são provavelmente provenientes de impurezas contidas nas amostras do carvão, já que o processo de produção do carvão foi artesanal, não havendo nenhum cuidado para evitar contaminações, uma vez que o carvão foi adquirido da área comercial do Maranhão. Quando se observa o difratograma do CCBMod, as reflexões existentes no material sem modificação não são encontradas na amostra modificada, isso provavelmente acontece, pois o ácido cítrico em solução perde os prótons formando o íon citrato que é um excelente agente quelante e pode remover as impurezas contidas na superfície do carvão.

Figura18 - Difratoogramas de raios-X do CCB e CCBMod.

Fonte: Autor.

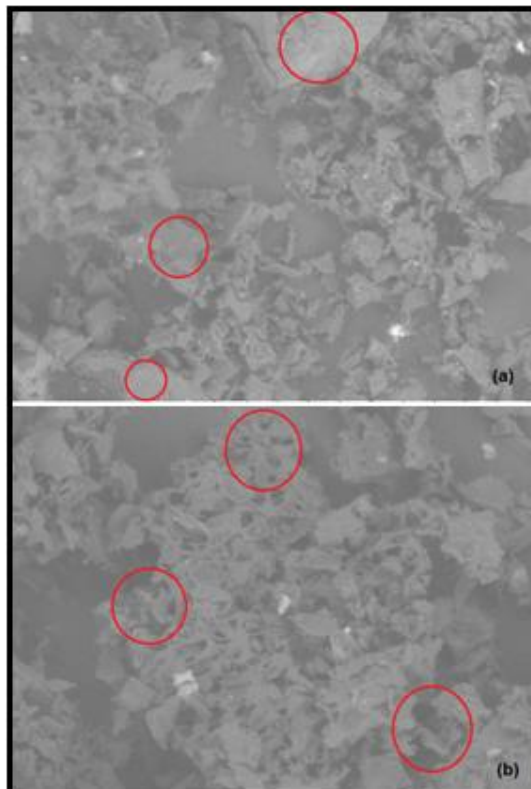
Figura 19 - Difratoograma de Raios-X do ácido cítrico.

Fonte: Autor.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura das amostras de CCB e CCBMod são apresentadas na Figura 20 (a) e (b) respectivamente. Como pode ser observada na Figura 20a, a morfologia do CCB apresenta-se de forma irregular, com a presença de pequenos sulcos heterogêneos e não uniformes, no qual algumas regiões mostradas em destaque na micrografia apresentam sulcos de tamanho relativamente pequeno e até nem apresentam depressões visíveis pela micrografia. Já na Figura 20b, o CCBMod apresenta uma distribuição mais uniforme de poros na superfícies do carvão. Poucas regiões do carvão modificado não apresentam depressões, sendo essas cavidades ligeiramente maiores que no carvão não modificado. Essa distribuição mais uniforme são indicativos favoráveis ao processo de adsorção, já que esses espaços originados com a modificação estão disponibilizados para que as moléculas do corante possam ser acondicionadas tanto na sua superfície quanto em seu interior.

Figura 20 - Micrografia eletrônica de varredura do CCB (a) e do CCBMod (b).



Fonte: Autor.

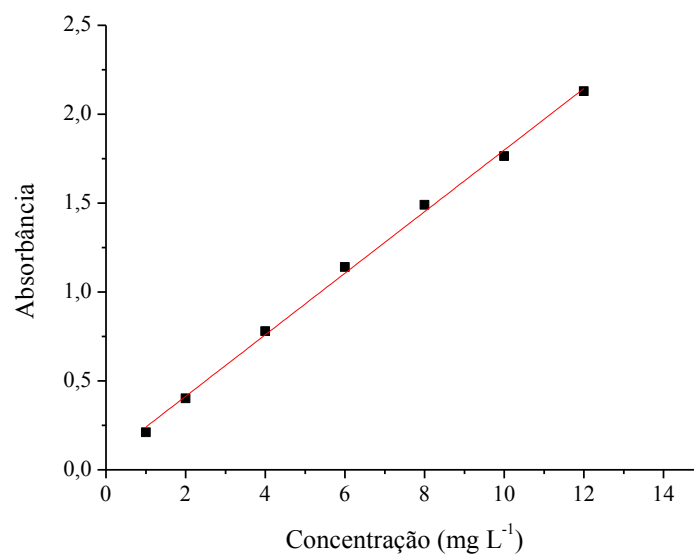
Em suma, o que é possível concluir sobre a caracterização do material adsorvente utilizado nesse estudo é que o ácido cítrico promoveu uma modificação sobre a superfície do CCB, promovendo um mascaramento de grupos funcionais e favorecendo uma distribuição mais uniforme de cavidades na superfície do material, fato este observado pelas técnicas IV e MEV utilizadas para caracterizar o adsorvente e já mencionada anteriormente.

5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.2.1 Obtenção da curva de calibração para o azul de metileno

A fim de converter os valores de absorbância obtidos nos ensaios de adsorção para o AM em valores de concentração, foi construída uma curva de calibração composta por sete pontos. A curva analítica foi obtida realizando-se uma quintuplicata para cada padrão do AM, obtendo-se um coeficiente de correlação linear (r^2) igual a 0,998, a equação obtida pela curva foi $\text{abs} = 0,173[\text{AM}] + 0,067$. Os dados da curva de calibração estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Curva de calibração para o AM a 664 nm.

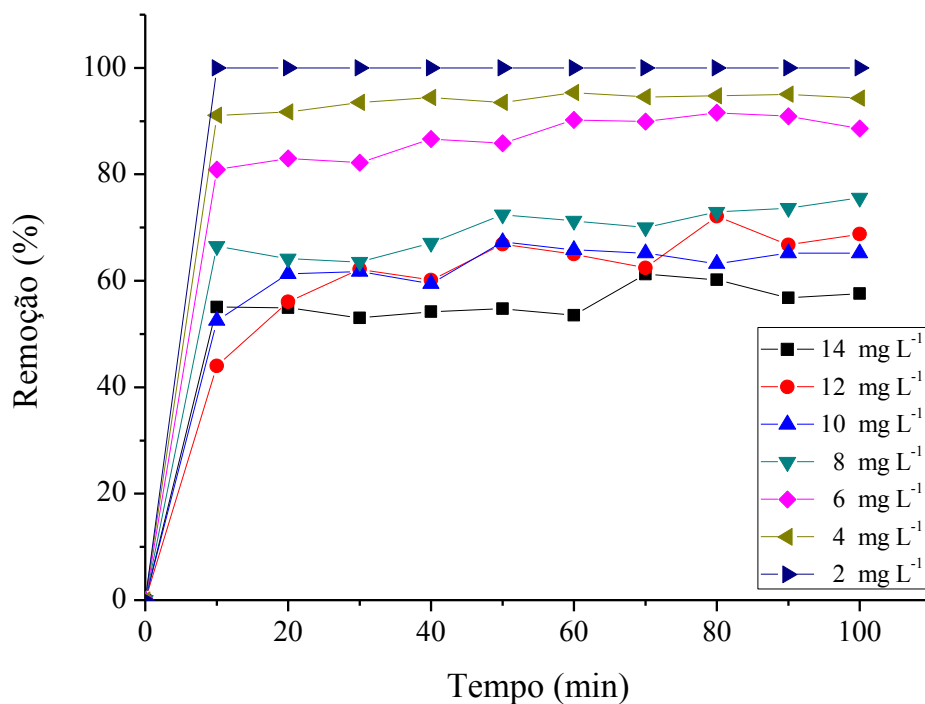


Fonte: Autor.

5.2.2 Estudo da capacidade de remoção do corante em um efluente sintético

Os ensaios de adsorção realizados nesse estudo buscam determinar a percentagem de remoção do AM pelo CCBMod para cada concentração analisada. Os dados foram coletados via espectroscopia molecular na região do UV-vis, na qual se variou as concentrações iniciais do AM em 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 mg L⁻¹. A Figura 22 apresenta as curvas de percentagem de remoção em função do tempo para as concentrações envolvidas no estudo.

Figura 22 - Curvas da percentagem de remoção em função do tempo do AM em CCBMod.



Fonte: Autor.

Os resultados apresentados nesse estudo e que podem ser observados na Figura 22, revelam que com o aumento da concentração do AM houve uma diminuição na percentagem de remoção do adsorbato pelo CCBMod. Esse fato pode ser explicado com base na disponibilidade dos sítios ativos na superfície do carvão. Quando se tem um adsorbato com uma concentração mais elevada, o número de moléculas de AM disponíveis em solução para o total de sítios ativos do CCBMod é

muito maior quando comparado com o adsorbato em menor concentração. Assim, quanto maior a quantidade de moléculas no sistema, mais saturada fica a superfície do adsorvente e conseqüentemente menor a percentagem de remoção. Esses resultados são concordantes com os dados obtidos por Brum et al. (2008), no qual o carvão obtido a partir dos resíduos do beneficiamento do café apresentou um percentual de remoção de 97 % para o AM a 10 mg L^{-1} e 23 % para o AM a 500 mg L^{-1} .

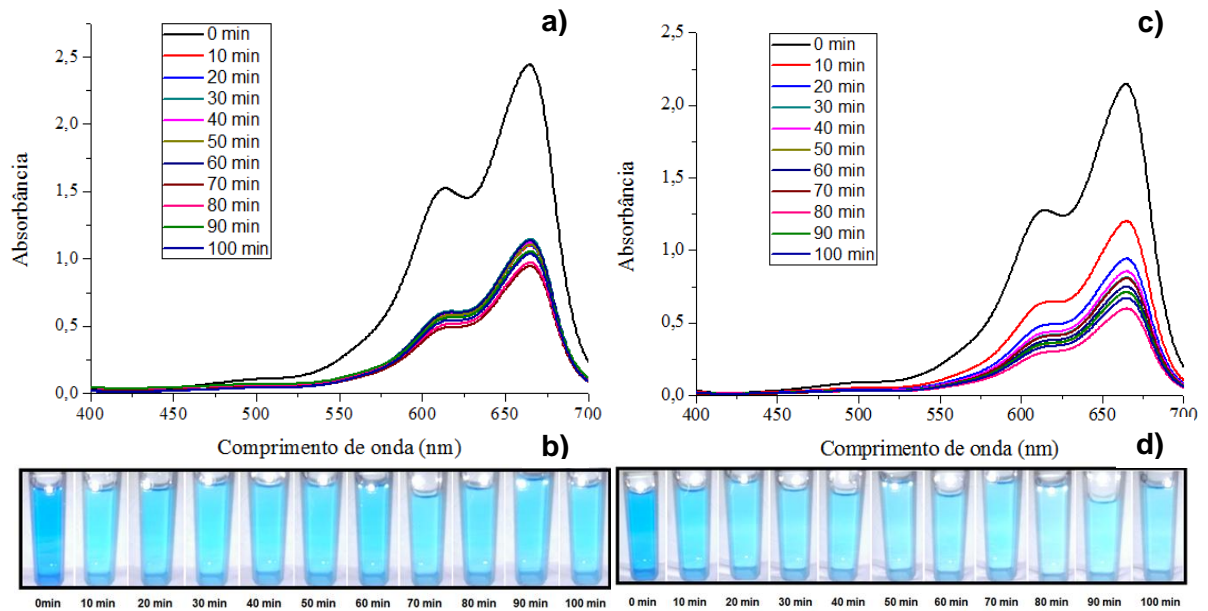
Por outro lado, alguns trabalhos citados na literatura, por exemplo, o de Niedersberg (2012) relata que com o aumento da concentração do adsorbato o carvão adsorve praticamente todo o corante da solução. Nesse caso, pode-se destacar que esse fenômeno acontece porque o sistema é regido pelo método de difusão intrapartículas, no qual a difusão das moléculas do corante até a superfície do material adsorvente é afetada pela concentração da solução, que quanto maior, mais rápido ocorre à difusão devido o aumento da força motriz do gradiente de concentração. Diferentemente do fenômeno apresentado nesse estudo, no qual o processo de difusão é externo, ocorrendo apenas próximo à superfície do adsorvente cuja discussão será tratada no estudo da cinética de adsorção.

A seguir, encontram-se os espectros de absorção na região do UV-vis para os ensaios realizados com AM em CCBMod no comprimento de onda de $664,5 \text{ nm}$.

As Figuras 23a e 23b mostram o espectro de absorção no UV-Vis do AM para a concentração de 14 mg L^{-1} e as fotografias registradas durante o ensaio de adsorção, respectivamente. O valor médio da percentagem de remoção do AM nessa concentração foi de 56,13%. As Figuras 23c e 23d mostram o espectro de absorção no UV-Vis do AM para a concentração de 12 mg L^{-1} e as fotografias registradas durante o ensaio de adsorção respectivamente, cujo valor médio da percentagem de remoção do AM foi de 62,43%.

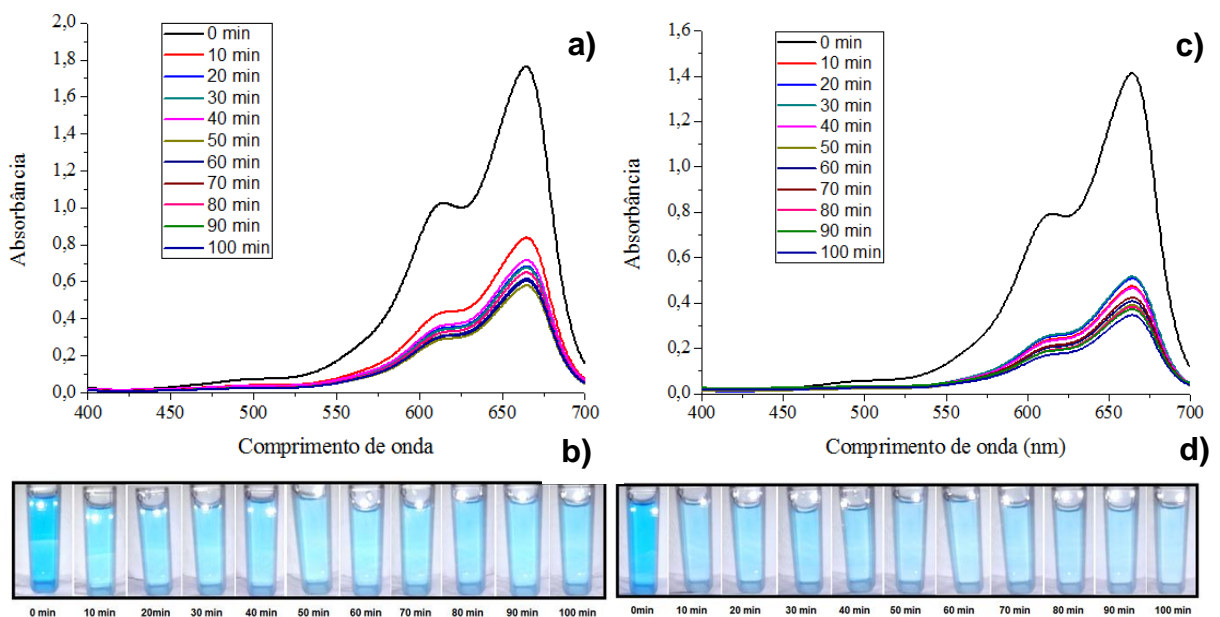
Os ensaios de adsorção para o AM na concentração de 10 mg L^{-1} (Figura 24a) apresentaram um valor médio de percentagem de remoção do corante de 62,70%. Na Figura 24b pode-se ver as fotografias registradas durante os ensaios de adsorção. Já os ensaios de adsorção para o AM na concentração de 8 mg L^{-1} (Figuras 24c e 24d), apresentaram um valor médio de percentagem de remoção do corante de 70,00%.

Figura 23 - Espectro de absorção no UV-Vis do AM à 14 mg L⁻¹ (a), fotografias registradas durante os ensaios de adsorção na concentração de 14 mg L⁻¹ (b), Espectro de absorção no UV-Vis do AM à 12 mg L⁻¹ (c) e fotografias registradas durante o ensaio de adsorção na concentração de 12 mg L⁻¹ (d).



Fonte: Autor.

Figura 24 - Espectro de absorção no UV-Vis do AM à 10 mg L⁻¹ (a), fotografias registradas durante o ensaio de adsorção na concentração de 10 mg L⁻¹ (b), Espectro de absorção no UV-Vis do AM à 8 mg L⁻¹ (c) e fotografias registradas durante o ensaio de adsorção na concentração de 8 mg L⁻¹ (d).

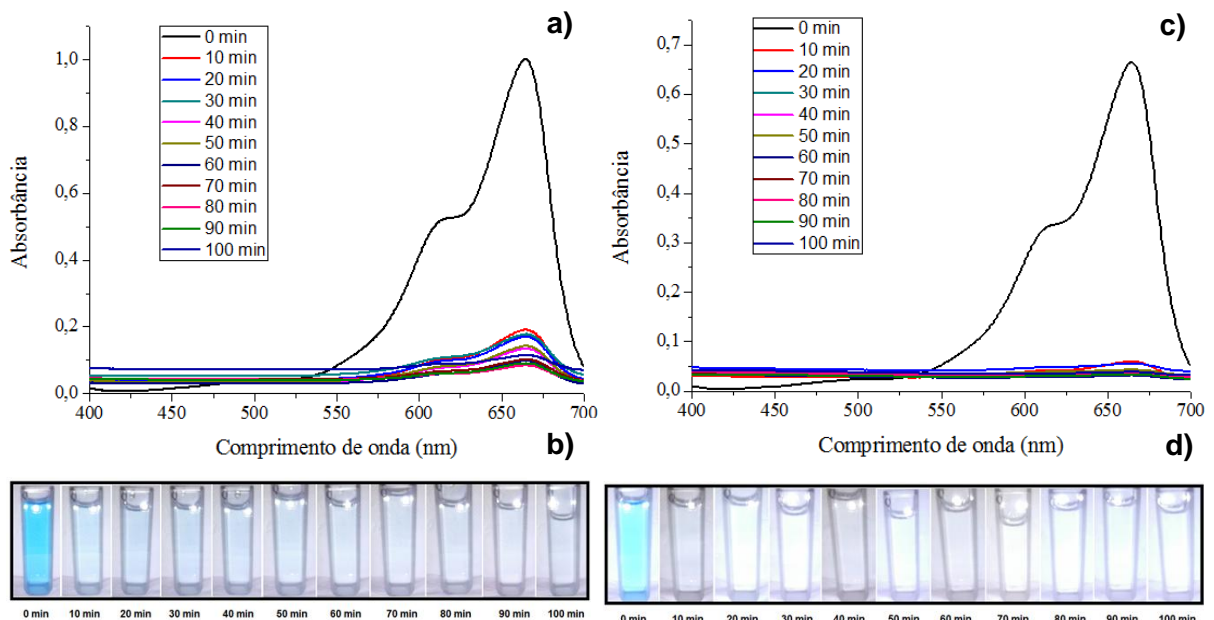


Fonte: Autor.

Para os ensaios de adsorção realizados com o AM na concentração de 6 mg L⁻¹, representado na Figura 25a, mostrou um valor médio de percentagem de remoção do corante de 87,00%, na Figura 25b pode-se observar as fotografias registradas para essa concentração. Já os ensaios realizados para o AM na concentração de 4 mg L⁻¹ (Figura 25c) apresentou um valor médio de percentagem de remoção do corante de 93,83%, cujas as fotografias dos ensaios podem ser observadas na Figura 25d.

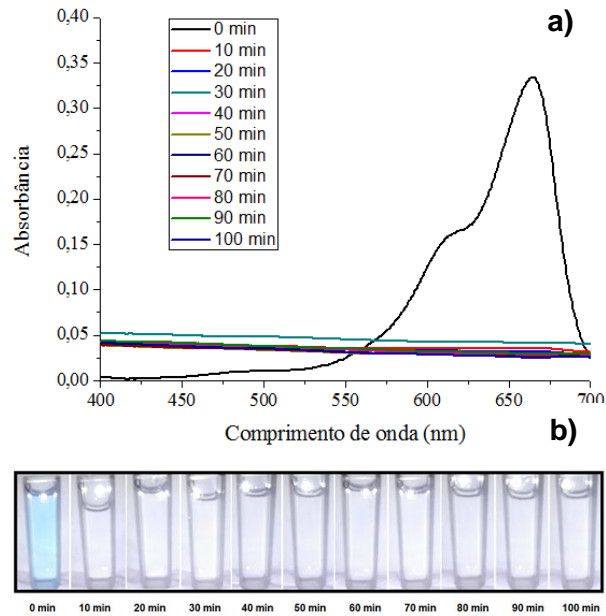
O ensaio de adsorção para o AM na concentração de 2 mg L⁻¹ mostra que nessa concentração nenhuma banda na região do visível característica do AM foi registrada, ou seja, no comprimento de onda de 664,5 nm (Figura 26a). Isso indica que todas as moléculas de corante foram removidas pela superfície do CCBMod apresentando 100 % de remoção, desde o primeiro ponto em 10 minutos se prolongando por todo tempo de análise em 100 minutos (Figura 26b).

Figura 25 - Espectro de absorção no UV-Vis do AM à 6 mg L⁻¹ (a), fotografias registradas durante o ensaio de adsorção na concentração de 6 mg L⁻¹ (b), Espectro de absorção no UV-Vis do AM à 4 mg L⁻¹ (c) e fotografias registradas durante o ensaio de adsorção na concentração de 4 mg L⁻¹ (d).



Fonte: Autor.

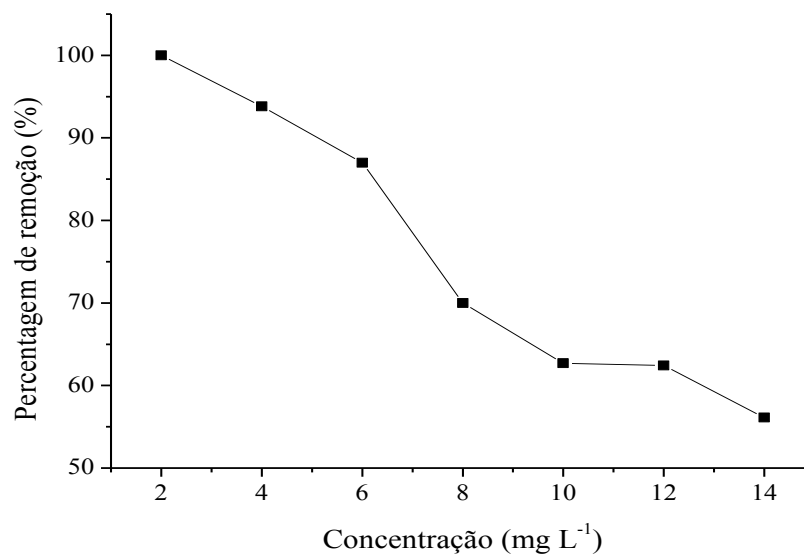
Figura 26 - Espectro de absorção no UV-Vis do AM à 2 mg L^{-1} (a) e fotografias registradas durante o ensaio de adsorção na concentração de 2 mg L^{-1} (b).



Fonte: Autor.

A Figura 27 mostra o gráfico com a síntese dos valores médios das percentagens de remoção da cor do AM com o aumento da concentração.

Figura 27 - Gráfico com o resumo dos valores médios de remoção em função do aumento da concentração.

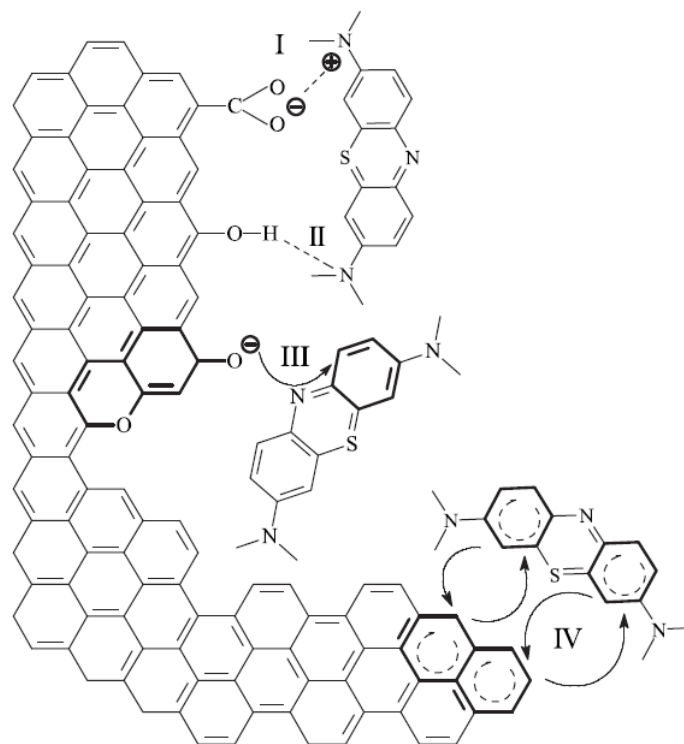


Fonte: Autor.

Pode-se inferir ainda que as interações envolvidas nesse ensaio e nos demais são favorecidos graças ao tratamento ácido no material adsorvente que ativou os sítios ácidos do carvão. Ao colocar em contato o ácido cítrico com o CCB, os grupos funcionais do carvão foram protonados, onde os principais grupos ativados são os grupos carboxílicos ($-\text{CO}-\text{OH}_2^+$) e os fenólicos ($-\text{OH}_2^+$). Dessa forma, além das interações que naturalmente podem ocorrer entre as estruturas do carvão e do AM citados por Vargas et al. (2011) e Macedo et al. (2006) (Figura 28), é que os sítios ativados também permitem que ocorram interações fracas do tipo ácido-base.

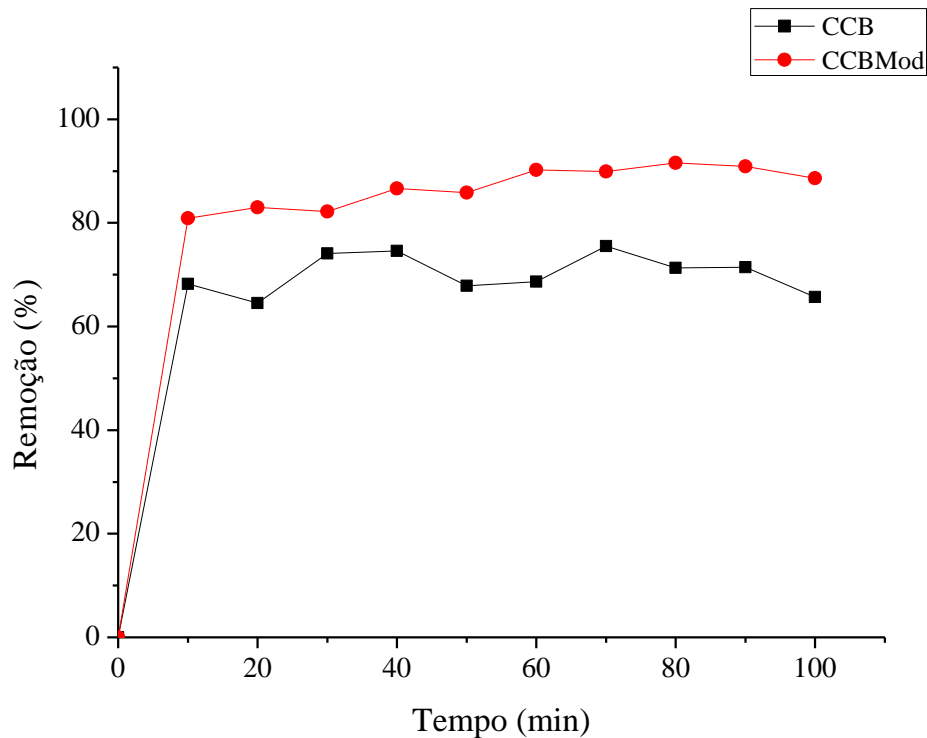
Os ensaios realizados com CCB puro a pesar de apresentarem resultados significativos, mostraram-se muito oscilatórios e sem reprodutibilidade não sendo possível determinar o equilíbrio e conseqüentemente a cinética de adsorção nesse estudo. Assim, conclui-se que a modificação com o ácido cítrico além de aumentar os sítios ácidos do carvão, contribuiu para minimizar o efeito de heterogeneidade do material. Os ensaios com o CCB e o CCBMod podem ser visto na Figura 29 com o AM na concentração de 6 mg L^{-1} .

Figura 28 - Possíveis interações entre carvão modificado e AM.



Fonte: Adaptado de Vargas et al. (2011).

Figura 29: Adsorção do AM em solução aquosa no CCB e CCBMod em função do tempo, concentração de 6 mg L^{-1} , pH 6,0, temperatura $25 \pm 1^\circ \text{ C}$, velocidade de agitação $150 \pm 1 \text{ rpm}$.

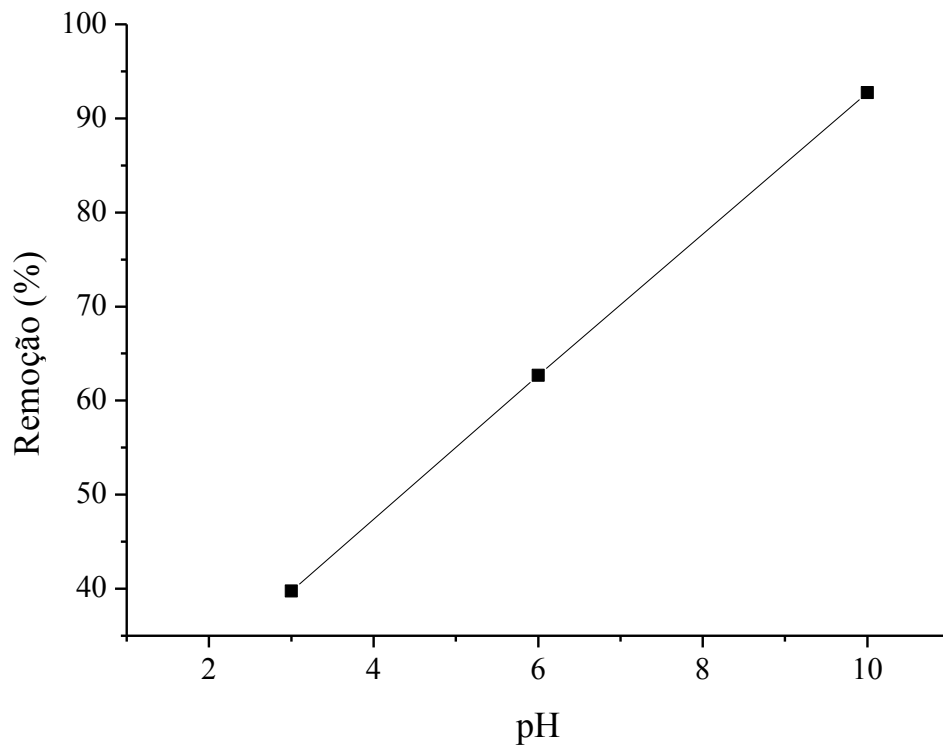


Fonte: Autor.

5.2.3 Estudo da influência do PH no processo de adsorção

Para investigar a influência do pH no processo de adsorção variou-se os valores de pH das soluções de AM na concentração de 10 mg L^{-1} em 3,0, 6,0 e 10,0. O intuito dessa investigação foi observar qual a influência de um meio extremamente alcalino, ácido e intermediário (pH natural da solução de AM) na remoção do corante com CCBMod. A concentração de 10 mg L^{-1} para o AM foi escolhida, pois apresentou um valor intermediário na percentagem de remoção dentre as concentrações utilizadas no estudo da capacidade de remoção do corante em um efluente sintético, sendo possível avaliar melhor os resultados obtidos neste trabalho. A Figura 30 ilustra as curvas de remoção do AM nos pHs escolhidos para estudo.

Figura 30 - Influência do pH na adsorção do AM no CCBMod, pH 3, 6 e 10, concentração 10 mg L⁻¹ temperatura 25 ± 1°C, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.

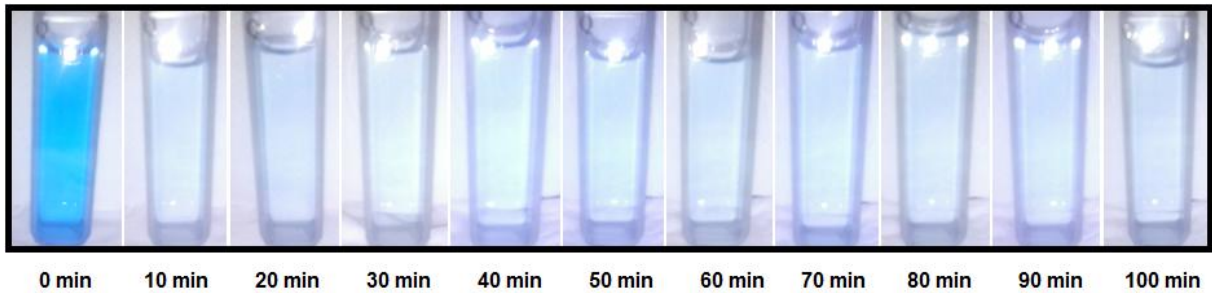


Fonte: Autor.

Como se pode observar, a percentagem de remoção do corante aumenta com o aumento do pH. Isso pode ser explicado pelo pH no ponto de carga (pH_{pcz}) do CCB. Quando o pH da solução do corante está acima do valor do pH_{pcz} , a adsorção favorecida é a de cátions, pois a superfície do sólido fica carregada negativamente devido a presença dos íons hidroxilas na interface sólido-líquido e através da atração eletrostática o corante catiônico fica retido na superfície do adsorvente.

O valor do pH_{pcz} para o CCB é 6,7 como apresentado nos estudos de Vieira et al. (2009). Ao trabalhar com uma solução de AM cujo pH é igual a 10, ou seja, maior que o pH_{pcz} , a superfície do CCBMod fica carregada por grupos hidroxilas e o processo de adsorção melhora significativamente pelos motivos já explicitados anteriormente, apresentando um percentual de remoção médio de 92,74%. A Figura 31 mostra as fotografias do ensaio de adsorção em pH alcalino que demonstram visualmente a remoção da cor do AM pelo CCBMod.

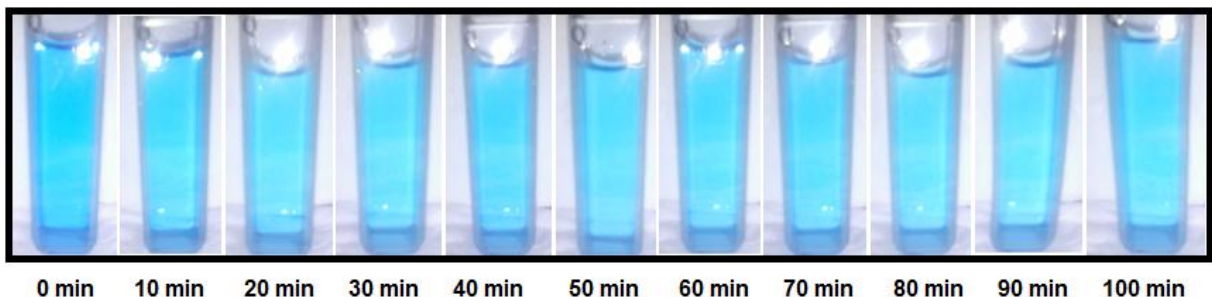
Figura 31 - Fotografias do ensaio de adsorção em pH 10,0 ao longo de 100 minutos.



Fonte: Autor

Por outro lado, a remoção do corante tratado a pH 3,0 apresentou um baixo percentual de remoção, cujo valor médio foi de 39,73 %. Isso deve-se ao fato do pH da solução de AM está abaixo do pH_{pcz} do CCB, fazendo com que a superfície do carvão fique carregada positivamente devido a presença de prótons na interface sólido-líquido. Assim, por repulsão eletrostática, já que o corante AM é catiônico, o processo de adsorção é desfavorecido. Além disso, outro fator importante deve ser levado em consideração, o excesso de íons H^+ presente em solução ocasiona uma competição entre as moléculas de AM e os prótons H^+ pelos possíveis sítios ativos do CCBMod que estariam disponíveis a receber essas espécies, ou seja, esses prótons ocupam os espaços que seriam acondicionados por moléculas de AM, causando uma diminuição na quantidade de moléculas adsorvidas. A Figura 32 mostra as fotografias do ensaio de adsorção em pH na faixa ácida que demonstram visualmente a remoção da cor do AM pelo CCBMod.

Figura 32 - Fotografias do ensaio de adsorção em pH 3,0 ao longo de 100 minutos.

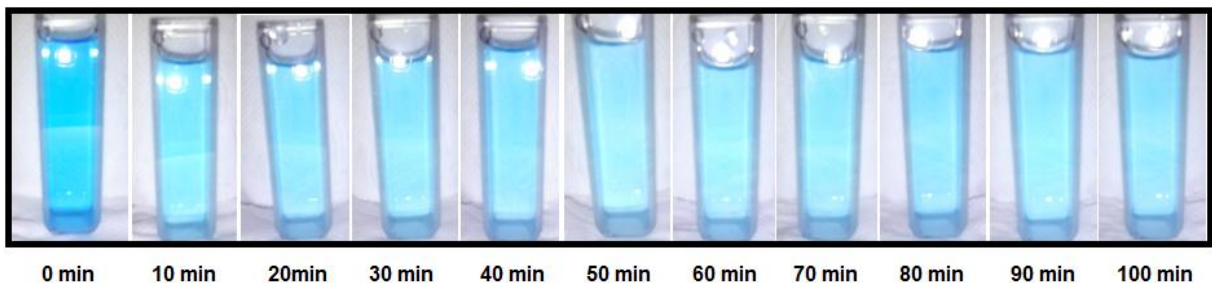


Fonte: Autor.

Já para a solução de AM com um pH 6,0 (correspondente ao pH natural da solução), a percentagem de remoção máxima foi de 62,69% mostrando-se um valor

intermediário quando comparado aos valores obtidos para os outros dois pHs envolvidos no estudo. Isso porque mesmo apresentando um pH natural igual a 6,0 o AM é um corante classificado como básico (Tabela 2), característica comum a corantes catiônicos, como não houve nenhuma interferência no meio com a adição de prótons ou de grupos hidroxilas, os sítios disponíveis do CCBMod levemente ácidos adsorvem as moléculas do AM devido uma interação fraca ácido-base, já que essa molécula apresenta essa característica natural de basicidade. A Figura 33 mostra as fotografias do ensaio de adsorção no pH natural da solução que demonstram visualmente a remoção da cor do AM pelo CCBMod.

Figura 33 - Fotografias do ensaio de adsorção em pH 6,0 ao longo de 100 minutos.



Fonte: Autor.

Esses dados sobre a influência do pH no processo de adsorção são de grande valia neste estudo já que permite analisar a capacidade de remoção do CCBMod em um efluente sintético, pretendendo-se também tratar um efluente real constituído pelo AM, onde esse estudo do pH pode ser aproveitado na análise do efluente real.

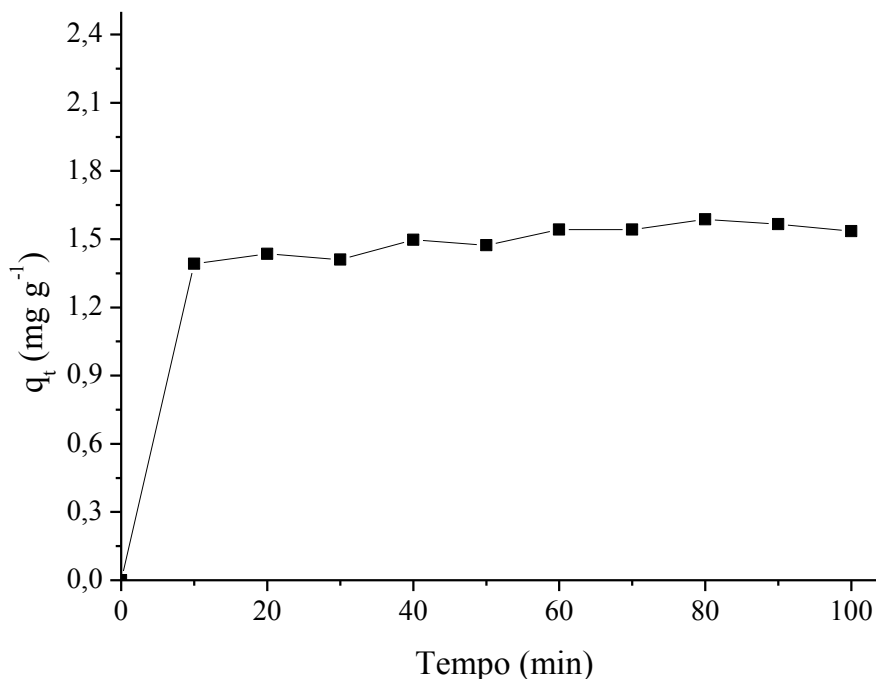
5.2.4 Estudo da cinética de adsorção

Para determinar o melhor tempo de contato foi necessário alcançar a condição de equilíbrio (t_e = tempo de equilíbrio), na qual a quantidade de corante adsorvida, q_e , foi medida em função do tempo. A quantidade de corante adsorvido foi calculada a partir dos valores de concentração inicial e durante o processo da adsorção utilizando a Equação 14.

A Figura 34 ilustra a quantidade de corante que foi adsorvida pelo CCBMod em função do tempo. Avaliando a Figura 34 pode-se perceber que o sistema entra em equilíbrio a partir de 60 minutos. Nos pontos anteriores aos 60 minutos há certa linearidade, mas os pontos passam a oscilar menos a partir dos 60 minutos. Nota-se também que a remoção foi inicialmente elevada até atingir um patamar constante, ou seja, atingir o equilíbrio. Este fato está relacionado aos sítios estarem mais disponíveis no início da adsorção até a saturação da superfície do sólido, provavelmente correspondendo à formação de uma monocamada.

Para avaliar o mecanismo que controla a cinética no processo de adsorção, os modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e de difusão intrapartícula foram testados para interpretar os dados experimentais e estão ilustrados nas Figuras 35, 36 e 37. A cinética de adsorção foi determinada para a concentração de 6 mg L^{-1} , pois foi a concentração que apresentou um bom comportamento até atingir o equilíbrio. Para tratar os dados experimentais foram utilizadas as Equações 2, 4 e 5 que correspondem aos modelos de cinética citados anteriormente.

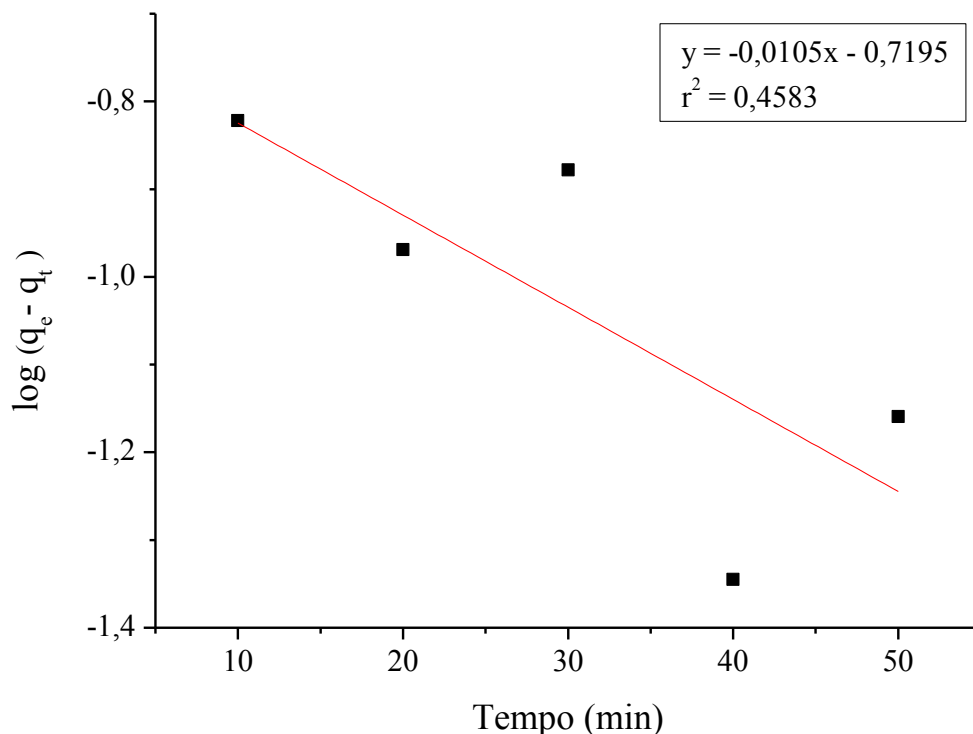
Figura 34 - Adsorção do AM em solução aquosa no CCBMod em função do tempo, pH 6,0, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação $150 \pm 1 \text{ rpm}$.



Fonte: Autor.

O modelo de pseudo-primeira-ordem aplicado aos dados experimentais nesse estudo (Figura 35) apresentou um coeficiente de correlação linear (r^2) de 0,4583 e uma constante de velocidade (k_1) de $0,0241 \text{ min}^{-1}$. O valor de q_e de $0,1907 \text{ mg g}^{-1}$ apresentado para esse modelo não é concordante com o valor de $q_{e,\text{exp}}$ apresentado nos dados experimentais, sendo muito inferior como pode ser comparado na Tabela 10. Com o valor de r^2 muito distante de 1,0, ou seja, os dados apresentando-se mais dispersos, indica que esse modelo linearizado não se adéqua para descrever o comportamento cinético nesse estudo de adsorção. Portanto, em alguns casos, o modelo de pseudo-primeira-ordem não é adequado para descrever a cinética de adsorção envolvendo uma faixa de tempo de contato muito elevada, já que a melhor condição para aplicar esse modelo é considerando apenas o estágio inicial do processo de adsorção (VIEIRA et al. 2011).

Figura 35 - Modelo cinético de pseudo-primeira-ordem na adsorção do AM em CCBMod, pH 6,0, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação $150 \pm 1 \text{ rpm}$.



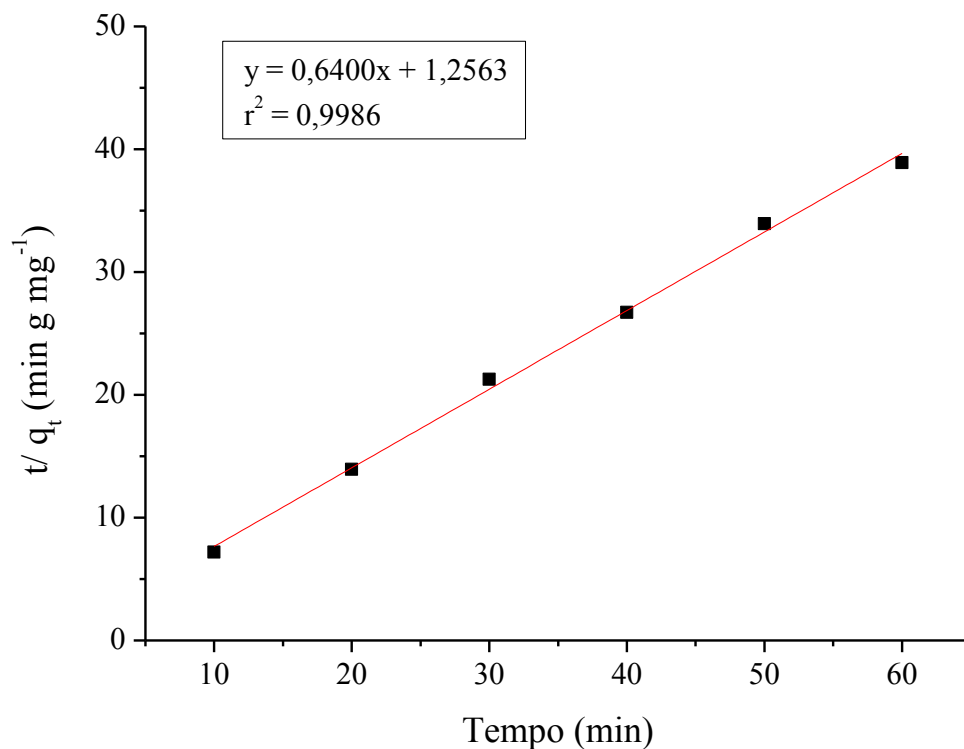
Fonte: Autor.

O modelo que melhor se adequou ao processo de adsorção foi o de pseudo-segunda-ordem (Figura 36) apresentando um coeficiente de correlação linear (r^2) de

0,9965 e tendo os valores da constante de velocidade (k_2) e da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) iguais a $0,3260 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $1,5625 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. O valor de q_e calculado a partir da regressão linear apresentado neste estudo é concordante com o valor de $q_{e,exp}$, cujo valor experimental corresponde a $1,5424 \text{ mg g}^{-1}$. O modelo de pseudo-segunda-ordem nesta interação é baseado no pressuposto de que o processo de adsorção envolve a formação de forças de valência através de troca ou compartilhamento de elétrons (LUNA et al. (2013); SANTOS 2011) entre as moléculas do AM e os sítios disponíveis do CCBMod.

A literatura apresenta alguns trabalhos que são similares aos resultados obtidos neste estudo com materiais da mesma natureza do adsorvente e adsorbato, ou seja, seguem o modelo de pseudo-segunda-ordem (VUCUROVIC et al. 2014; LUNA et al. 2013; AMIN, 2009; MACEDO et al. 2006).

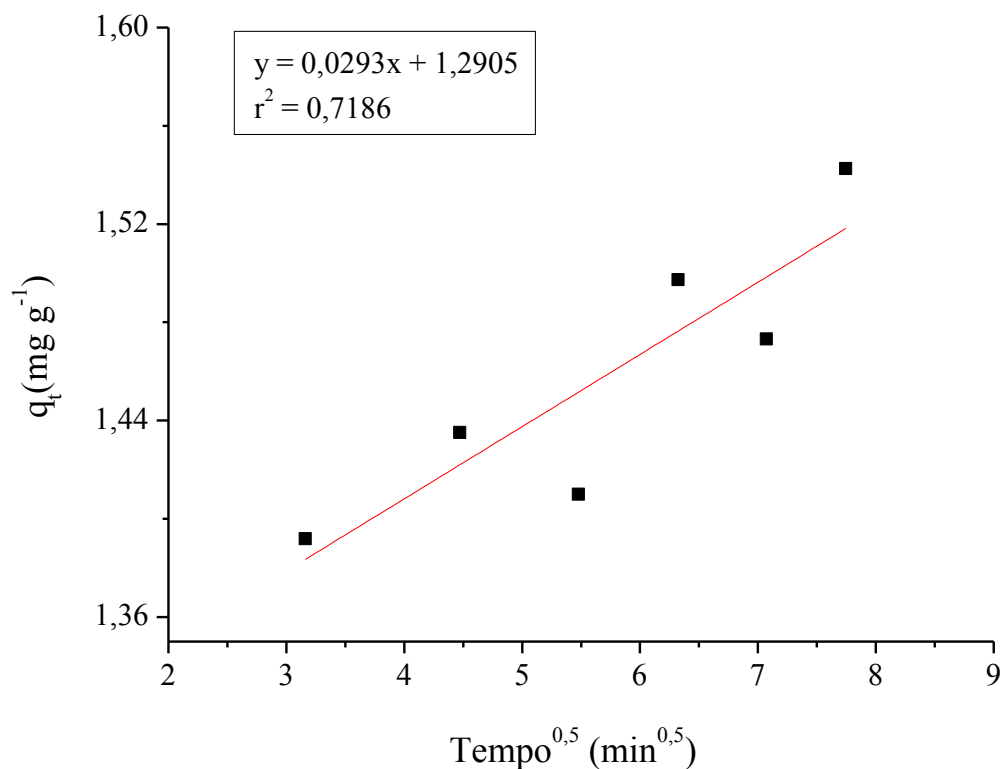
Figura 36 - Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem na adsorção do AM em CCBMod, pH 6,0, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação $150 \pm 1 \text{ rpm}$.



Fonte: Autor.

Os dados obtidos neste estudo para o modelo de difusão intrapartícula (Figura 37) mostra um coeficiente de correlação linear (r^2) correspondente a 0,7186. Esse valor indica que, apesar de carvões serem materiais adsorventes bastante porosos como é requerido para ocorrer à difusão intrapartícula, esse modelo não se aplica para esses dados, pois há uma maior predominância para a difusão externa e não para a difusão intra poros como é proposto por esse modelo. O valor obtido para a constante de difusão intrapartícula (K_{dif}) foi de $0,0293 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ e o valor de c foi de 1,2904.

Figura 37 - Modelo cinético de difusão intrapartícula na adsorção do AM em CCBMod, pH 6,0, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação $150 \pm 1 \text{ rpm}$.



Fonte: Autor.

Os dados descritos nesta sessão para os modelos de cinética de adsorção estão sintetizados na Tabela 10 apresentada a seguir:

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos obtidos com a remoção do AM a partir do CCBMod.

Modelos cinéticos	AM
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	1,5424
Pseudo-primeira-ordem	
k_1 (min ⁻¹)	0,0241
q_e (mg g ⁻¹)	0,1907
r^2	0,4583
Pseudo-segunda-ordem	
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,3260
q_e (mg g ⁻¹)	1,5625
r^2	0,9965
Difusão intrapartícula	
k_{dif} (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,0293
C	1,2904
r^2	0,7186

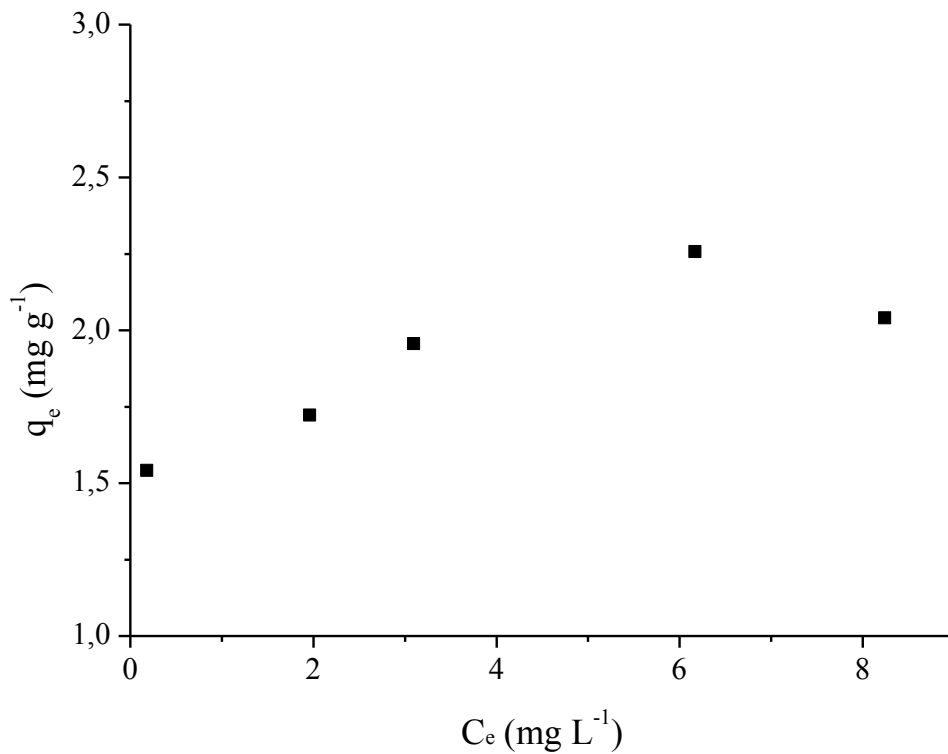
Fonte: Autor.

5.2.5 Estudo das isotermas de adsorção

Normalmente, para interpretar os dados experimentais da adsorção são empregados modelos de isotermas a fim de determinar os parâmetros específicos para cada modelo e descrever como ocorre o processo. Os modelos mais utilizados para descrever o processo de adsorção são os de Langmuir, Freundlich e Temkin, pois são modelos fáceis de transformar em equações linearizadas e conseqüentemente, determinar os parâmetros graficamente. Na Figura 38 pode-se observar a isoterma para as concentrações no equilíbrio em função da quantidade adsorvida no equilíbrio.

Os parâmetros determinados graficamente ao ajuste dos dados experimentais aos modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Temkin (k_L , q_m , R_L , k_F , n , k_T e αT) são capazes de descrever as propriedades superficiais, a afinidade existente entre adsorvente-adsorbato e a capacidade adsortiva do adsorvente.

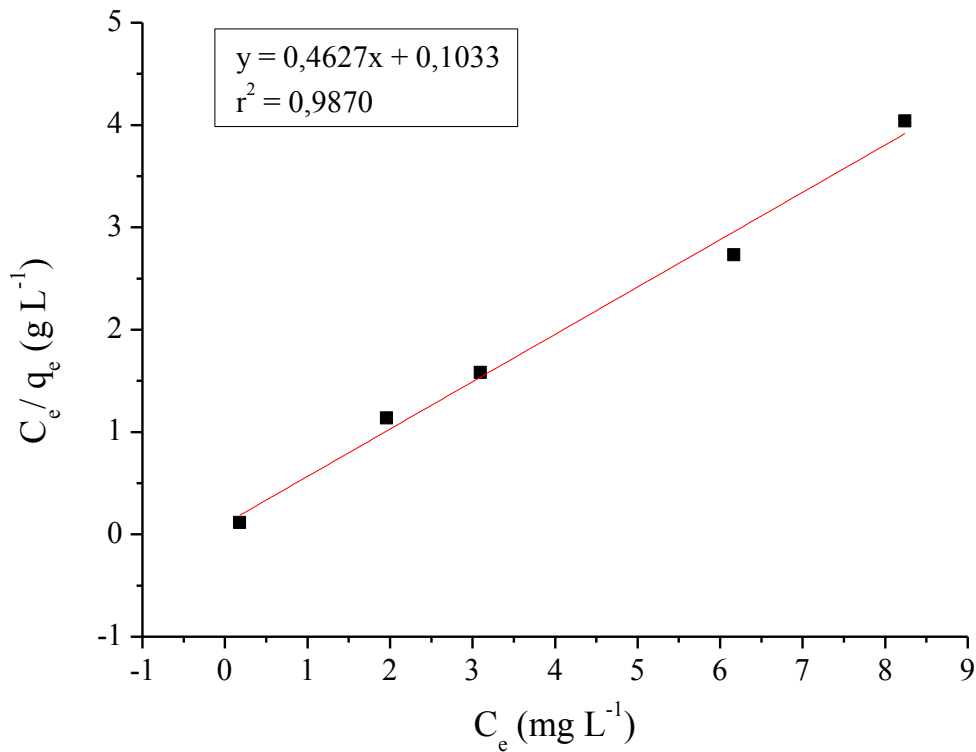
Figura 38 - Isoterma de adsorção de q_e em função de C_e para o AM em CCBMod, pH 6, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.



Fonte: Autor.

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir (Figura 39) cujo coeficiente de correlação linear (r^2) corresponde a 0,9870. Os valores da quantidade máxima adsorvida q_m e da constante de Langmuir (k_L) são respectivamente $2,1612 \text{ mg g}^{-1}$ e $4,4792 \text{ L mg}^{-1}$. Esses dados conferem que a adsorção das moléculas de AM ocorreu pela formação de uma monocamada homogeneamente distribuída sobre a superfície do CCBMod, onde cada sítio ativo só pode aderir a uma única molécula do AM e a energia envolvida no processo é a mesma em todos os sítios da superfície do carvão. Estes dados determinados nesse estudo estão coerentes com os resultados reportados por Vucurovic et al. (2014); Ghaedi et al. (2014); Bao e Zhang (2012) que utilizaram carvões preparados a partir de resíduos agrícolas na remoção do AM.

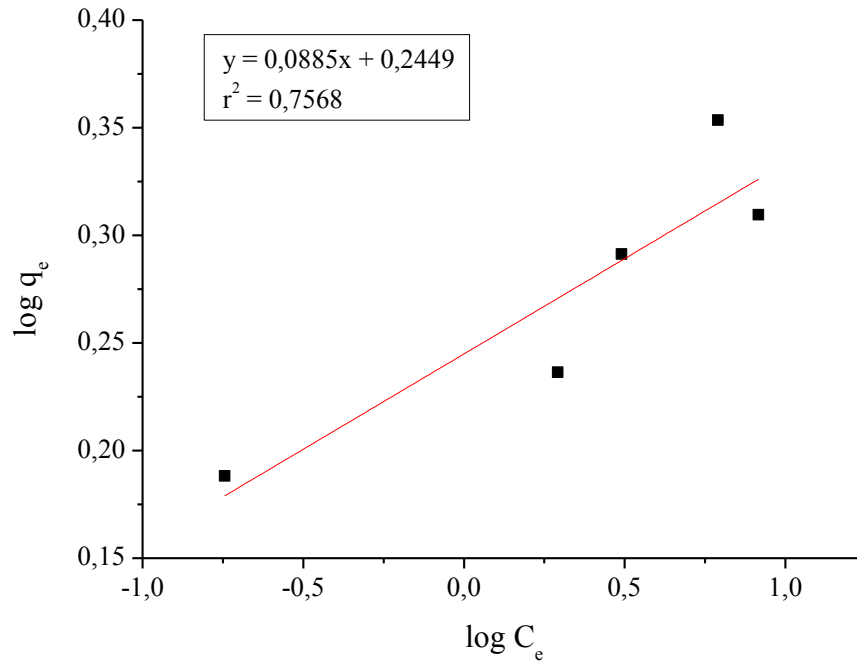
Figura 39 - Isoterma linearizada de Langmuir para a adsorção do AM em CCBMod, pH 6, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.



Fonte: Autor.

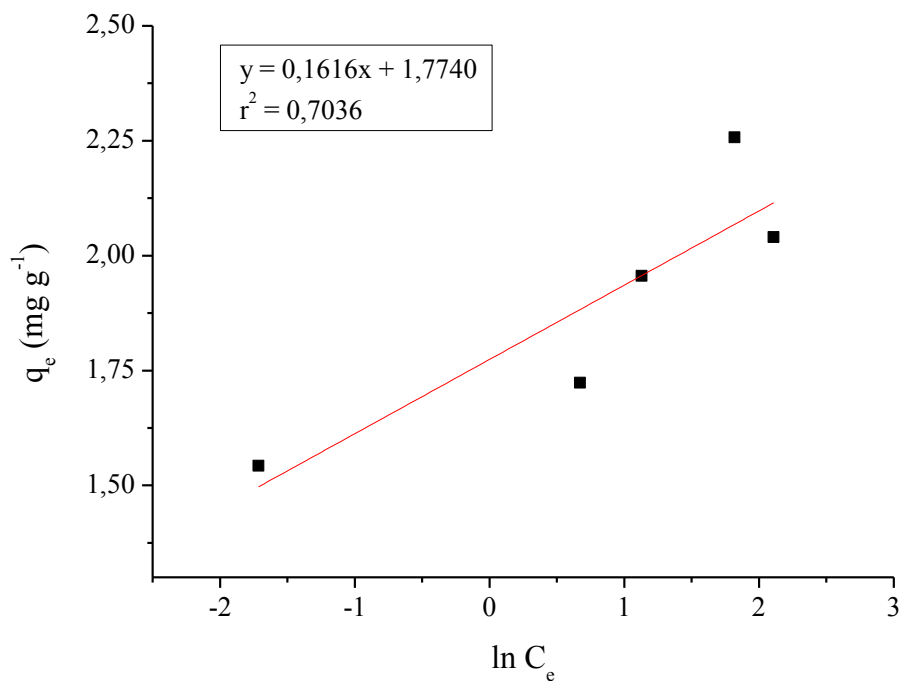
Como pode ser visto nas Figuras 40 e 41 os modelos de Freundlich e Temkin não podem descrever o processo de adsorção realizado neste estudo. O coeficiente de correlação linear (r^2) obtido para o modelo de Freundlich foi de 0,7568, esse valor não é uma boa resposta ao modelo, pois indica que os dados estão bastante dispersos, o que se permite inferir que a adsorção não ocorreu formando multicamadas e não houve um aumento na quantidade de AM adsorvida na superfície do carvão à medida que se aumentou a concentração do adsorbato como é previsto por este modelo. Pelo contrário, com o aumento da concentração do adsorbato houve uma diminuição na porcentagem de remoção (Figura 22), ou seja, uma menor quantidade de AM está presente sobre a superfície do CCBMod. Já o modelo de Temkin apresentou um coeficiente de correlação linear (r^2) de 0,7036 e assim como o modelo de Freundlich não se adequa aos dados experimentais.

Figura 40 - Isoterma linearizada de Freundlich para a adsorção do AM em CCBMod, pH 6, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.



Fonte: Autor.

Figura 41 - Isoterma linearizada de Temkin para a adsorção do AM em CCBMod, pH 6, temperatura $25 \pm 1^\circ\text{C}$, velocidade de agitação 150 ± 1 rpm.



Fonte: Autor.

Como o modelo de isoterma que melhor se ajustou ao processo de adsorção foi o de Langmuir, pode-se investigar outro parâmetro que descreve se o processo de adsorção é favorável ou não. Esse parâmetro é o fator de separação (R_L) que para os dados apresentados neste trabalho variou de 0,0263 a 0,5534, mostrando que a adsorção para o AM é um processo favorável, já que os dados encontram-se no intervalo entre 0 e 1 que são os valores requeridos para um sistema de adsorção favorável (DOTTO et al. 2011).

Os dados relacionados aos parâmetros para cada modelo de isoterma são sintetizados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros isotérmicos obtidos com a remoção do AM a partir do CCBMod.

Modelos de isotermas	AM
Langmuir	
k_L (L mg ⁻¹)	4,4792
q_m (mg g ⁻¹)	2,1612
r^2	0,9870
R_L (para as concentrações de 16, 14, 10, 8 e 6 mg L ⁻¹)	0,0263
	0,0349
	0,0672
	0,1023
	0,5534
Freundlich	
K_F (L mg ⁻¹)	1,7575
$1/n$	0,0885
r^2	0,7568
Temkin	
α_T	0,1616
k_T (L mg ⁻¹)	$5,8554 \times 10^4$
r^2	0,7036

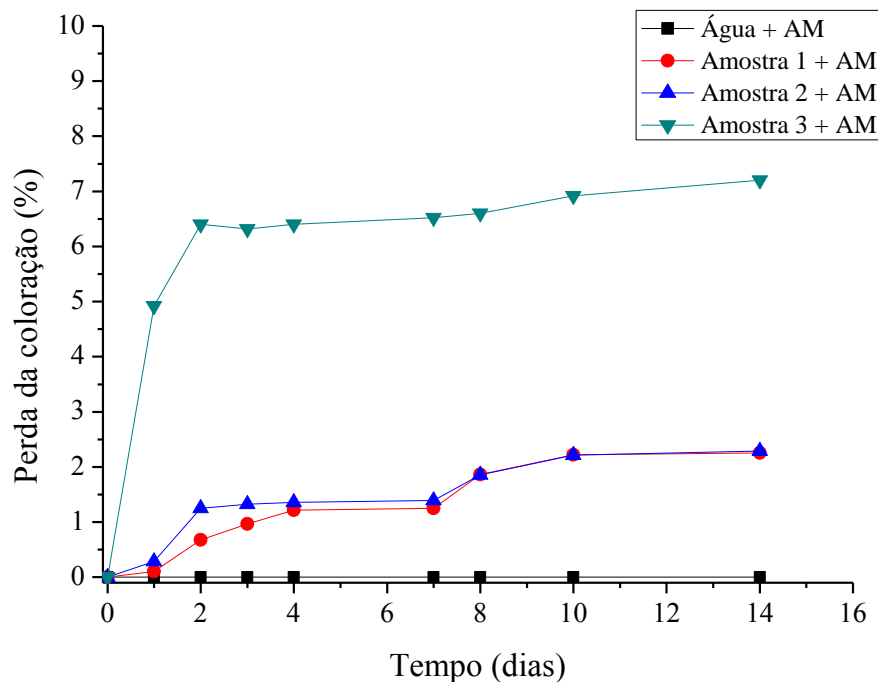
Fonte: Autor.

5.2.5 O efluente real e os resultados esperados

Para o preparo do efluente real, coletaram-se amostras do valo de oxidação, do tanque de decantação e do tanque final após o tratamento (água de reuso) da Estação de Tratamento de Esgoto - ETE da UFRN. Para desenvolver a atividade adaptou-se o roteiro utilizado por Monteiro e Viadana (2010) na eficácia da ETE de Corumbataí avaliada pela técnica do AM.

O trabalho de Monteiro e Viadana (2010) avaliou as amostras de água durante 120 horas apenas por comparação visual com um padrão de água destilada com AM. Para desenvolver esse trabalho, o efluente foi avaliado durante quatorze dias, a fim de observar se com um tempo maior de análise seria possível visualizar maiores diferenças na perda da coloração do AM. Além disso, o método de acompanhamento foi através do espectrofotômetro de absorção molécula na região do UV-vis. Na Figura 42 pode-se observar o gráfico com o percentual de perda da coloração do AM no decorrer do tempo.

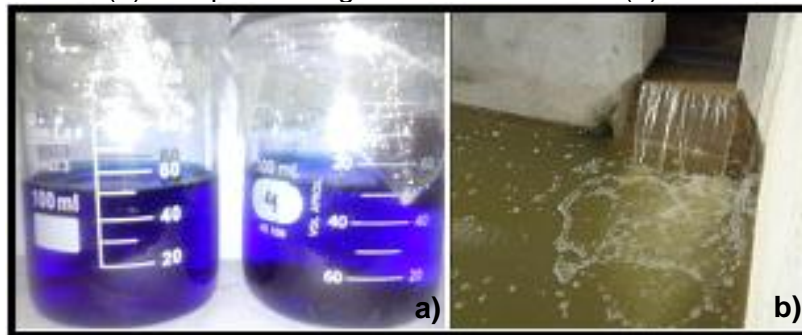
Figura 42 - Curvas da perda da coloração do AM em amostras da ETE. Amostra 1: água de reuso, Amostra 2: efluente do tanque de decantação e Amostra 3: efluente do valo de oxidação.



Fonte: Autor.

Os dados obtidos nesse estudo mostram que a partir de 24 horas a amostra 3 (Valo de oxidação) já apresentava uma perda de coloração, não sendo possível ver nitidamente pela fotografia (Figura 43a), porém visível a olho e detectável pelo espectrofotômetro na região do visível. As amostras 1 e 2 (tanque final após o tratamento e tanque de decantação) apresentaram uma perda de coloração de 2,20% cada uma, após os quatorze dias de observação. Essa perda de coloração da amostra 1 (água após tratamento na ETE), possivelmente pode está relacionada com alguns flocos que se deslocam durante o processo de tratamento, desde o tanque de decantação até o tratamento final, mesmo após a etapa de cloração da água, deixando a água final com um aspecto amarelada como pode ser observado na figura 43b.

Figura 43 - Padrão de água destilada com AM e Amostra 3 (valo de oxidação) com AM (a) Tanque com água de reuso na ETE (b).



Fonte: Autor (a) e <<http://www.meioambiente.ufrn.br/ete/?p=312>> (b).

Após os quatorzes dias de observação, a amostra 3 apresentou uma diminuição na coloração de 7,20%, ou seja, uma perda de cor superior em relação as demais amostras. Esse resultado já era esperado, pois quanto maior a poluição da água, mais rápido é o processo de diminuição da coloração do AM. Devido o excesso de material orgânico, o AM age como agente redutor se oxidando ao doar elétrons para as reações promovidas por bactérias que estão removendo o oxigênio da água na decomposição da matéria orgânica.

No entanto, esse percentual de redução de cor obtido nesse estudo apresenta-se bem inferior quando comparado com as observações de Monteiro e Viadana (2010). Isso provavelmente deve-se ao fato das amostras terem sido coletadas quando estavam passando por um processo de oxigenação através de aeradores mecânicos que ficam girando no valo de oxidação, cuja finalidade é

oxigenar a água. Esse mesmo fato é relatado por Monteiro quando faz a discussão sobre as amostras que foram coletadas logo após um trecho de corredeiras no rio Corumbataí, ele relata que as corredeiras promovem a oxigenação da água nesse trecho do rio favorecendo a autodepuração do mesmo.

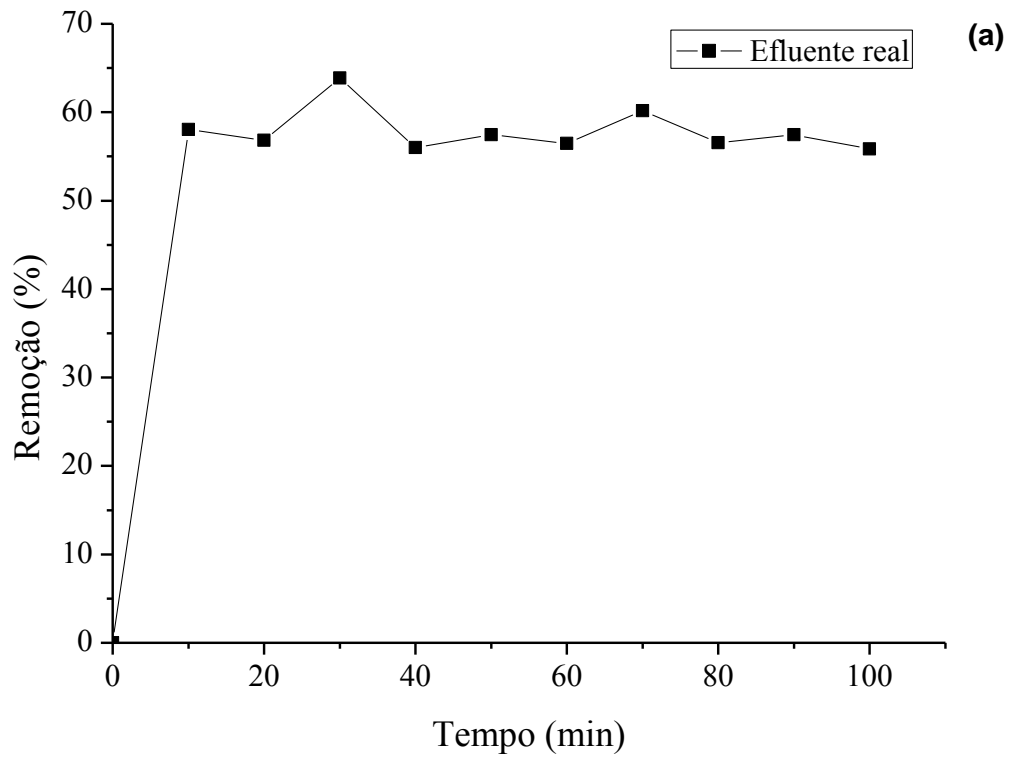
5.2.7 Estudo da capacidade de remoção do AM em um efluente real

Os ensaios de adsorção realizados nesse estudo buscam determinar a percentagem de remoção do AM em um efluente real pelo CCBMod, pretendendo-se ainda determinar o valor médio de adsorção para o efluente.

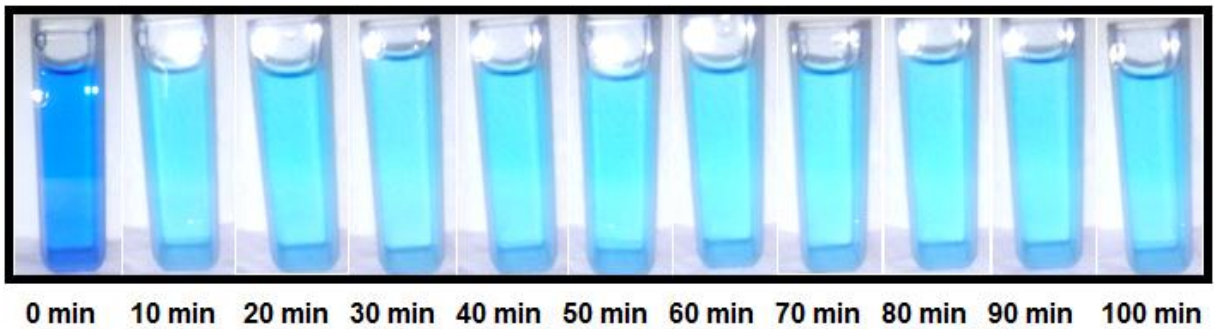
Na Figura 44a pode-se observar o gráfico com a percentagem de remoção do AM em amostras da ETE. O valor médio do percentual de remoção do AM no efluente real foi de 57,86 %. Levando-se em consideração que as condições experimentais nesse estudo são similares as empregadas no estudo da remoção do AM em um efluente sintético, uma vez que o pH foi alterado para 10,0 e a concentração resultante após o ensaio do AM com amostras da ETE foi de 10,5 mg L⁻¹, ou seja, assim como previsto na otimização do processo em um efluente sintético. Pode-se inferir que apesar da remoção do AM no efluente real ser um pouco inferior aos testes realizados anteriormente para as amostras sintéticas, o resultado mostra-se bastante satisfatório, pois removeu mais que a metade do corante presente no efluente, uma vez que se trata de uma amostra real. Além do corante, essas amostras continham várias impurezas dentre as quais estão partículas suspensas de lodo, um aspecto viscoso e mau odores que podem ter contribuído para uma menor remoção do corante, já que essas impurezas podem ter competido com as moléculas do AM pelos sítios disponíveis do CCBMod no processo de adsorção.

Assim como no efluente sintético, os sítios disponíveis do CCBMod podem interagir com as moléculas de AM, como já foi mencionado em seções anteriores desse estudo, obedecendo dentre as possíveis ligações, interações do tipo ácido-base que contribuem para a remoção da cor do corante nesse efluente. Na Figura 44b pode-se observar as fotografias do ensaio de adsorção para o efluente real.

Figura 44 - Curva da porcentagem de remoção do efluente real pelo CCBMod (a) e fotografias do ensaio de adsorção para o efluente real (b).



(b)



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÃO

Nesse estudo, a remoção do corante AM de soluções aquosas usando o CCBMod foi investigada. Foram realizadas a caracterização do material adsorvente, o estudo do percentual de remoção do AM com a variação da concentração inicial e com a mudança de pH, o estudo cinético e isotérmico e o estudo da remoção da cor do AM em um efluente real, onde as seguintes conclusões foram obtidas:

- Para a caracterização do carvão modificado utilizou-se as técnicas de Espectroscopia de absorção molecular na região do Infravermelho, Difração de raios-X, Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Microscopia Eletrônica de Varredura com as quais pode-se concluir que o CCB é um biopolímero rico em grupos funcionais devido a presença da lignina. E que o tratamento com o ácido cítrico contribuiu no aumento dos sítios ativos do carvão melhorando o processo da adsorção ao longo do tempo.
- No estudo da remoção da cor do AM em um efluente sintético observou-se que o percentual de remoção aumentou com a diminuição da concentração inicial do corante, onde a concentração de 2 mg L^{-1} apresentou um percentual de remoção de 100%.
- O estudo da influência do pH na remoção do AM mostrou que com o aumento do pH ocorre um aumento no percentual de remoção do corante, onde em pH 10,0 apresentou uma remoção de 92,74%, já em pH 3,0 e 6,0 o percentual de remoção foi de 39,73 e 62,69% respectivamente.
- A equação de pseudo-segunda-ordem é o modelo que melhor descreve a cinética do processo de adsorção do CCBMod, apresentado um coeficiente de correlação linear (r^2) igual a 0,9965. Além disso, o valor de q_e teórico ($1,5625 \text{ mg g}^{-1}$) é concordante com o valor de q_e experimental ($1,5424 \text{ mg g}^{-1}$) obtido nas análises.

- O modelo de isoterma de Langmuir é o modelo que melhor descreve os dados de equilíbrio com um coeficiente de correlação linear (r^2) igual a 0,9870, o que significa que uma adsorção homogênea ocorre entre o AM e o CCBMod.
- O ensaio do efluente real mostrou que na presença de uma amostra com alto teor de matéria orgânica (amostra 3) ocorre uma diminuição na cor do AM de 7,20 % em 14 dias, promovido pela decomposição anaeróbia do teor orgânico. No estudo da remoção da cor do AM em um efluente real, o CCBMod removeu 57,86 % do AM contido no efluente, mostrando-se um resultado satisfatório já que trata-se de uma amostra de natureza real.
- Conclusivamente, o CCBMod é um adsorvente eficiente na remoção do corante AM de solução aquosas, mostrando que parâmetros como a concentração inicial e o pH da solução afetam diretamente nos valores de porcentagem de remoção.

REFERÊNCIAS

- ABOUA, K.N.; YOBOUET, Y.A.; YAO, K.B.; GONÉ, D.L.; TROKOUREY, A. Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macore fruit. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p.10-14, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.006>>. Acesso em: 10 mar. 2015.
- ALMEIDA, E.J.R.; CORSO, C.R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. **Chemosphere**, v. 112, p. 317-322, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.060>>. Acesso em: 15 out. 2014.
- AMIN, N.K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 52-62, 2009. Disponível em: <<http://doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.067>>. Acesso em: 12 set. 2013.
- ANGIN, D. Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. **Fuel**, v. 115, p. 804-811, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.060>>. Acesso em: 20 out. 2014.
- APLICAÇÕES do ácido cítrico na indústria de alimentos. **Food Ingredients Brasil**. São Paulo, n. 30, p. 96-103, 2014. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/materias/402.pdf>>. Acesso em: 24 out. 2014.
- ATKINS, P.W.; PAULA, J. de. **Físico-Química**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- BAO, Y.; ZHANG, G. Study of Adsorption Characteristics of Methylene Blue onto Activated Carbon Made by *Salix Psammophila*. **Energy Procedia**, v. 16, p. 1141-1146, 2012. Disponível em: <doi:10.1016/j.egypro.2012.01.182>. Acesso em: 11 out. 2014.
- BARBOSA, Erivaldo Moreira; ARAÚJO, Alana Ramos. Lei nº 11.445/2007: A preservação da água potável como fator preponderante para a tutela material do direito fundamental à saúde. In: **Âmbito Jurídico**, Rio Grande, XIV, n. 87, abr 2011. Disponível em: <http://www.ambitojuridico.com.br/site/index.php?artigo_id=9167&n_link=revista_artigos_leitura>. Acesso em: 17 out. 2014.

BARROS, I. C. **Avaliação Biofarmacotécnica de potencial excipiente farmacêutico: pó de mesocarpo de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.)**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Piauí – UFPI, Teresina – PI, 2011.

BENADJEMIA, M.; MILLIÈRE, L.; REINERT, L.; BENDERDOUCHE, N.; DUCLAUX, L. Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1203-1212, 2011. Disponível em: <<http://doi:10.1016/j.fuproc.2011.01.014>>. Acesso em: 20 out. 2014.

BRASIL. Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente. In: Diário Oficial da União, Brasília, 02 de setembro de 1981.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Agrário, Ministério do Desenvolvimento Social e Combate à Fome e Ministério do Meio Ambiente. Promoção Nacional da Cadeia de Valor do Coco Babaçu. Brasília, 2009.

BRUM, S.S.; BIANCHI, M.L.; SILVA, V.L. da; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A. de. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31, p. 1048-1052, 2008. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol31No5_1048_18-AR07140.pdf>. Acesso em: 20 out. 2014.

CAMBUIM, K.B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa – PB, 2009.

CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; PINTO, I.S.; AMAVISCA, C.V.; ROYER, B.; PINTO, R.B.; ALENCAR, W.S.; PEREIRA, S.F.P. Application of cupuassu Shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 1237-1247, 2011. Disponível em: <<http://doi:10.1016/j.jenvman.2010.12.010>>. Acesso em: 12 set. 2013.

CARRAZZA, L. R., ÁVILA, J. C. C., SILVA, M. L. **Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto e da folha do babaçu**. 2ª ed. Brasília-DF, 2012. Disponível em: <http://www.ispn.org.br/arquivos/Mont_babacu006.pdf> Acessado em: 01 nov. 2013.

CARVALHO, J.C. de. Adsorção: Diferentes interações entre moléculas. Disponível em: < <http://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/adsorcao-diferentes-interacoes-entre-moleculas.htm> >. Acesso em: 16 out. 2014.

CHAKRABORTY, S.; BASAK, B.; DUTTA, S.; BHUNIA, B.; DEY, A. Decolorization and biodegradation of congo red dye by a novel white rot fungus *Alternaria alternata* CMERI F6. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 662-666, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.117>>. Acesso em: 15 out. 2014.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: Condições, modelagem e otimização**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa– PB, 2009.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, 2003.

COTTET, L.; ALMEIDA, C.A.P.; NAIDEK, N.; VIANTE, M.F.; LOPES, M.C.; DEBACHER, N.A. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 25-31, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.023>>. Acesso em: 21 ago. 2014.

CRUZ, E.T.L.; DA SILVA, G.M.; FREITAS, R. M.; SILVA FILHO, E.C. da; NUNES, L.C.C. Uso do carvão ativo de babaçu na adsorção de Corante para o tratamento de resíduos industriais. **Periódico Tchê Química**, v. 9, n. 18, p. 33-40, 2012. Disponível em: < <http://www.deboni.he.com.br/Periodico18.pdf>>. Acesso em: 26 ago. 2013.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001. Disponível em: <http://web.iitd.ac.in/~arunku/files/CEL311_Y13/Adsorption%20Theory%20to%20practice_Dabrowski.pdf>. Acesso em: 15 out. 2014.

DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; GONÇALVES, J.O.; PINTO, L.A.A. Remoção dos corantes azul de brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo Tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina, e quitosana. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v34n7/v34n7a17.pdf>>. Acesso em: 28 ago. 2013.

Estação de tratamento de esgoto. Disponível em: <<http://www.meioambiente.ufrn.br/ete/>>. Acesso em: 20 mar. 2015.

FERNANDEZ, M.E.; NUNELL, G.V.; BONELLI, P.R.; CUKIERMANA, A.L. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 437-445, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.015>>. Acesso em: 11 nov. 2014.

FRANCO, F.J.P. **Aproveitamento da fibra do epicarpo do coco babaçu em compósito com matriz epóxi: Estudo do efeito do tratamento da fibra.** Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal – RN, 2010.

FRUTUOSO, L.F.A. **Caracterização de carbono ativado por adsorção e simulação molecular usando metano como gás-sonda.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará - UFC, Fortaleza - CE, 2010.

GHAEDI, M.; GHAZANFARKHANI, M. D.; KHODADOUST, S.; SOHRABI, N.; OFTADE, M. Acceleration of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from dross licorice by ultrasonic: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2548-2560, 2014. Disponível em: <[doi:10.1016/j.jiec.2013.10.039](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.039)>. Acesso em: 11 out. 2014.

HUANG, X.; BO, X.; ZHAO, Y.; GAO, B.; WANG, Y.; SUN, S.; YUE, Q.; LI, Q. Effects of compound bioflocculant on coagulation performance and floc properties for dye removal. **Bioresource Technology**, v. 165, p. 116-121, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.125>>. Acesso em: 15 out. 2014.

JARDIM, W.F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 21(5), p. 671-673, 1998. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n5/2943.pdf>>. Acesso em: 23 out. 2013.

JARUSIRIPOT, C. Removal of Reactive Dye by Adsorption over Chemical Pretreatment Coal Based Bottom Ash. **Procedia Chemistry**, v. 9, p.121-130, 2014. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.proche.2014.05.015>>. Acesso em: 15 out. 2014.

JIN, X.; YU, B.; CHEN, Z.; AROCENA, J.M.; THRING, R.W. Adsorption of Orange II dye in aqueous solution onto surfactant-coated zeolite: Characterization, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 435, p. 15-20, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.011>>. Acesso em: 17 out. 2014.

KADIROVA, Z.C.; KATSUMATA, K.I.; ISOBE, T.; MATSUSHITA, N.; NAKAJIMA, A.; OKADA, K. Adsorption and photodegradation of methylene blue with Fe₂O₃-activated carbons under UV illumination in oxalate solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 2026-2036, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.0022>>. Acesso em: 11 nov. 2014.

KANNAN, C.; MUTHURAJA, K.; DEVI, M.R. Hazardous dyes removal from aqueous solution over mesoporous aluminophosphate with textural porosity by adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244, p. 10-20, 2013. Disponível em: <<http://doi:10.1016/j.jhazmat.2012.11.016>>. Acesso em: 15 out. 2014.

KANT, S.; PATHANIA, D.; SINGH, P.; DHIMAN, P.; KUMAR, A. Removal of malachite green and methylene blue by Fe_{0.01}Ni_{0.01}Zn_{0.98}O/polyacrylamide nanocomposite using coupled adsorption and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 340-352, 2014. Disponível em: <<http://doi:10.1016/j.apcatb.2013.09.001>>. Acesso em: 15 out. 2014.

KARAÇETIN, G.; SIVRIKAYA, S.; IMAMOĞLU, M. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 270-276, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.006>>. Acesso em: 11 nov. 2014.

KÖRBAHTI, B.K.; ARTUT, K.; GEÇGEL, C.; ÖZER, A. Electrochemical decolorization of textile dyes and removal of metal ions from textile dye and metal ion binary mixtures. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 677-688, 2011. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.018>>. Acesso em: 15 out. 2014.

KUNZ, A. ZAMORA, P.P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002. Disponível em: <<http://www.abqct.com.br/artigost/artigoesp23.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2014.

LEAL, P.V.B.; GREGÓRIO, A.M.; OTONI, E.; SILVA, P.R. da; KRAUSER, M.O.; HOLZBACH, J.C. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 3, n. 4, p. 166-171, 2012. Disponível em: <<http://revista.uft.edu.br/index.php/JBB/article/viewFile/389/271>>. Acesso em: 26 ago. 2014.

LEOFANTIA, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, p. 207-219, 1998. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0920586198000509/1-s2.0-S0920586198000509-main.pdf?_tid=97bda954-74e8-11e4-86c6-

0000aacb362&acdnt=1416950485_21fee91de3c2346b001abdd2d145d979>.
Acesso em: 12 set. 2014.

LIANG, C.Z.; SUN, S.P.; LI, F.Y.; ONG, Y.K.; CHUNG, T.S. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 469, p. 306-315, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.057>>.
Acesso em: 15 out. 2014.

LIMA, L.S. de. **Oxidação aeróbica de cicloexano e cicloexeno usando carvão ativado como catalisador**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas – SP, 2006.

LIU, Q.S.; ZHENG, T.; WANG, P.; GUO, L. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. **Industrial Crops and Products**, v. 31, p. 233-238, 2010. Disponível em: <<http://doi:10.1016/j.indcrop.2009.10.011>>. Acesso em: 20 out. 2014.

LUNA, M.D.G. de; FLORES, E.D.; GENUINO, D.A.D.; FUTALAN, C.M.; WAN, M.W. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls – Optimization, isotherm and kinetic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 646-653, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.010>>. Acesso em: 27 jan. 2013.

MACEDO, J.S.; COSTA JÚNIOR, N.B. da; ALMEIDA, L.E.; VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A.R.; GIMENEZ, I.F.; CARREÑO, N.L.V.; BARRETO, L.S. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, p. 515-522, 2006. Disponível em: <<http://doi:10.1016/j.jcis.2006.01.021>>. Acesso em: 26 ago. 2014.

MIMURA, A.M.S.; SALES, J.R.C.; PINHEIRO, P.C. Atividades experimentais simples envolvendo adsorção sobre carvão. **Química Nova na Escola**, v. 32, n.1, p. 53-56, 2010. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc32_1/10-EEQ-2209.pdf>. Acesso em: 15 out. 2014.

MONTEIRO, A. B.; VIADANA, A.G. A eficácia da E.T.E. de corumbataí avaliada pela técnica do Azul de metileno. **ACTA Geográfica**, v. 4, n.8, p. 101-110, 2010. Disponível em: < DOI: 10.5654/actageo2010.0408.0008>. Acesso em: 20 mar. 2015.

MONTEIRO, A. B.; VIADANA, A.G. Análise de poluição da água: a técnica do azul de metileno. In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos (SBRH), 18, 2009, Campo

grande. Disponível em:

<https://www.abrh.org.br/sgcv3/UserFiles/Sumarios/b34749f1683ca4a4a1a8abef0a09912d_146dec0d1f528af05d7fc0f37336aa20.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2015.

MOZIA, S.; MORAWSKI, A.W.; TOYODA, M.; TSUMURA, T. Integration of photocatalysis and membrane distillation for removal of mono- and poly-azo dyes from water. **Desalination**, v. 250, p. 666-672, 2010. Disponível em: <<http://doi:10.1016/j.desal.2009.06.075>>. Acesso em: 15 out. 2014.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e Aplicações do carvão ativado. In: **Revista e portal meio filtrante**, ano V, n. 22, set/ out 2006. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?id=254>>. Acesso em: 26 ago. 2014.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca de tungue (*Aleurites fordii*), resíduos do processo de produção de óleo**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, Santa Cruz do Sul – RS, 2012.

OLIVEIRA, C.S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe piaú (*Leporinus elongatus*)**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Sergipe – UFSE, São Cristóvão – SE, 2009.

OZDEMIR, I.; SAHIN, M.; ORHAN, R.; ERDEM, M. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 200-206, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.002>>. Acesso em: 20 out. 2014.

PEREIRA, F.A.V. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba – PR, 2011.

PEREIRA, R. G. **síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, Itapetinga – BA, 2012.

PEZOTI JR, O.; CAZETTA, A.L.; SOUZA, I.P.A.F.; BEDIN, K.C.; MARTINS, A.C.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V.C. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 4401-4407, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.007>>. Acesso em: 11 nov. 2014.

PICCIN, J.S.; VIEIRA, M.L.G.; GONÇALVES, J.O.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95 p. 16-20, 2009. Disponível em: <[http:// dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.03.017](http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.03.017)>. Acesso em: 29 out. 2014.

PINTO, M.V.S.; SILVA, D.L. da; SARAIVA, A.C.F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). **Acta Amazonica**, v. 42(4), p. 541-548, 2012. Disponível em: <<https://acta.inpa.gov.br/fasciculos/43-1/PDF/v43n1a09.pdf>>. Acesso em: 11 fev. 2014.

PINTO, M.L.; SAINI, V.K.; GUIL, J.M.; PIRES, J. Introduction of aluminum to porous clay heterostructures to modify the adsorption properties. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 497-502, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.09.013>>. Acesso em: 17 out. 2014.

POGGERE, P.A.; DAVIS, R. MONTANHER, S.F.; LOBO, V.S. Azul de metileno: Propriedades e tratamentos. In: III ENDICT – Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica, n. 8, 2011, Toledo-PR. Anais... Toledo-PR, 2011.p.1. Disponível em: <<http://www.utfpr.edu.br/toledo/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/anais-do-endict-encontro-de-divulgacao-cientifica-e-tecnologica/anais-do-iii-endict/AZUL%20DE%20METILENO%20PROPRIÉDADES%20E%20TRATAMENTO S.pdf>> Acesso em: 11 nov. 2014.

PORTAL SÃO FRANCISCO. **Água na História**. Disponível em: <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/meio-ambiente-agua/agua-na-historia.php>>. Acesso em: 21 out. 2014.

POVEDA, E.P.R. A eficácia do plano de recuperação de áreas degradadas no licenciamento ambiental de empreendimentos minerários. In: Congresso Internacional de Direito Ambiental, 9, 2005, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Instituto o Direito por um Planeta Verde, 2005. p. 25-46.

ROCHA, W.D. da; LUZ, J.A.M. da; LENA, J.C. de; ROMERO, O.B. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. **Mineração**, v. 59(4), p. 409-414, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672006000400010>>. Acesso em: 11 fev. 2014.

ROSA, M. S. L. SILVA FILHO, E. C. NUNES, L. C. C. CRUZ, E. T. L. ARAÚJO, K.A. Caracterização do mesocarpo de babaçu (*orbignya* sp.): termogravimetria e avaliação do conteúdo de amido. **51º Congresso Brasileiro de Química**, Anais de congresso. São Luis-MA, 2011. Disponível em:

<<http://www.abq.org.br/cbq/2011/trabalhos/12/12-732-11358.htm>>. Acesso em: 15 out. 2014.

SALLEH, M.A.M.; MAHMOUD, D.K.; KARIM, W.A.W.A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1-13, 2011. Disponível em: <<http://doi:10.1016/j.desal.2011.07.019>>. Acesso em: 12 set. 2013.

SANTANA, S.A.A.; VIEIRA, A.P.; SILVA FILHO, E.C. da; MELO, J.C.P.; AIROLDI, C. Immobilization of ethylenesulfide on babassu coconut epicarp and mesocarp for divalent cation sorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 714-719, 2010. Disponível em: < <http://doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.109>>. Acesso em: 12 set. 2013.

SANTOS, E. V. dos. **Adsorção de Mn (II) e Zn (II) em soluções aquosas usando perlita expandida revestida com quitosana**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal – RN, 2011.

SHIMABUKU, Q.L.; ARAKAWA, F.S.; CAMACHO, F.; NISHI, L.; SILVEIRA, C.; BERGAMASCO, R. Aplicação de carvão ativado impregnado com íons de zinco para remoção de cistos de *Giardia* SPP. **E-xacta**, v. 6, n. 1, p. 145-152, 2013. Disponível em: <<http://www.Unibh.br/revistas/exacta/>>. Acesso em: 1 nov. 2014.

SIGOT, L.; DUCOM, G.; BENADDA, B.; LABOURÉ, C. Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane on silica gel for biogas purification. **Fuel**, v. 135, p. 205-209, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.058>>. Acesso em: 17 out. 2014.

SILVA, M.G. da; NUMAZAWA, S.; ARAUJO, M.M.; NAGAISHI, T.Y.R.; GALVÃO, G.R. Carvão de resíduos de indústria madeireira de três espécies florestais exploradas no município de Paragominas, PA. **Acta Amazonica**, v. 37(1), p. 61-70, 2007. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/aa/v37n1/v37n1a07.pdf>>. Acesso em: 26 ago. 2014.

SILVEIRA NETA, J.J. da; SILVA, C.J. da; MOREIRA, G.C.; REIS, C.; REIS, E.L. Remoção dos corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 utilizando resíduos de sementes de *Mabea fistulifera* Mart. biossorvente. **Revista Ambiente e Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v.7, n. 1, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.854>>. Acesso em: 24 out. 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª ed, 2006, 490 p.

Sistema Integrado de Gestão de atividades acadêmicas. Disponível em: <<https://sigaa.ufrn.br/sigaa/link/public/curso/curriculo/7777620>>. Acesso em: 20 mar. 2015.

SOARES, V. C. **Comportamento térmico, químico e físico da madeira e do carvão de eucalyptus urophylla x eucalyptus grandis em diferentes idades.**

Tese (doutorado em Ciências e tecnologia da madeira) - Universidade Federal de Lavras– UFLA, Lavras–MG, 2011.

TERCI, D.B.L.; ROSSI, A.V. Indicadores naturais de pH: Usar papel ou solução? **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 684-688, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n4/10546.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2014.

TORRES, M.R.; GUTIÉRREZ, M.C. Colour removal of three reactive dyes by UV light exposure after electrochemical treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 114-120, 2010. Disponível em: <<http://doi:10.1016/j.cej.2009.10.006>>. Acesso em: 15 out. 2014.

VALENCIA, D.O.; KOU, M.R.S. Comparative cadmium adsorption study on activated carbon prepared from aguaje (*Mauritia flexuosa*) and olive fruit stones (*Olea europaea L.*). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 2280-2288, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.10.004>>. Acesso em: 11 nov. 2014.

VARGAS, A.M.M.; CAZETTA, A.L.; KUNITA, M.H.; SILVA, T.A.; ALMEIDA, V.C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v.168, p. 722-730, 2011. Disponível em: doi:10.1016/j.cej.2011.01.067. Acesso em: 11 out. 2014.

VIEIRA, A.P.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; CHAVES, J.A.P.; MELO, J.C.P.; SILVA FILHO, E.C. da; AIROLDI, C. Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp (*Orbignya speciosa*). **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 334-340, 2011. Disponível em: <<http://doi:10.1016/j.cej.2011.07.043>>. Acesso em: 26 ago. 2014.

VIEIRA, A.P.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; CHAVES, J.A.P.; MELO, J.C.P.; SILVA FILHO, E.C. da; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272-1278, 2009. Disponível em: <<http://doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.043>>. Acesso em: 12 set. 2013.

VIEIRA, A.P.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; MELO, J.C.P.; SILVA FILHO, E.C. da; AIROLDI, C. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 99-105, 2010. Disponível em: <[http:// doi:10.1016/j.cej.2010.04.036](http://doi:10.1016/j.cej.2010.04.036) >. Acesso em: 12 set. 2013.

VUCUROVIC, V.M.; RAZMOVSKI, R.N.; MILJIC, U.D.; PUSKAS, V.S. Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solutions by adsorption on maize stem tissue. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1700-1708, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.12.020>>. Acesso em: 24 out. 2014.

WANG, L.G.; YAN, G.B. Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoal activated with different chemicals. **Desalination**, v. 274, p. 81-90, 2011. Disponível em: <<http:// dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.082>>. Acesso em: 20 out. 2014.

WIDSTEN, P.; DOOLEY, N.; PARR, R.; CAPRICHIO, J.; SUCKLING, I. Citric acid crosslinking of paper products for improved high – humidity performance. **Carbohydrate polymers**, v. 101, p. 998-1004, 2014. Disponível em: <<http:// dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.002>>. Acesso em: 21 out. 2014.

ZUO, S.; YANG, J.; LIU, J.; CAI, X. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 994-1001, 2009. Disponível em: <<http:// doi:10.1016/j.fuproc.2009.04.003>>. Acesso em: 20 out. 2014.