



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL**  
**CAMPUS LARANJEIRAS DO SUL**  
**ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**MAYCON FERREIRA DA SILVA**

**CARVÃO ATIVO DE CAROÇO DE PÊSSEGO APLICADO NA ADSORÇÃO DO  
AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA: ESTUDO DE EQUILÍBRIO**

**LARANJEIRAS DO SUL**

**2018**

**MAYCON FERREIRA DA SILVA**

**CARVÃO ATIVO DE CAROÇO DE PÊSSEGO APLICADO NA ADSORÇÃO DO  
AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA: ESTUDO DE EQUILÍBRIO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção de grau  
de Bacharel em Engenharia de Alimentos pela  
Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientadores: Prof. Dr. Valdemir Velani (*in  
memoria*) e Prof. Dra. Andressa dos Santos

**LARANJEIRAS DO SUL**

**2018**

Silva, Maycon Ferreira da  
CARVÃO ATIVO DE CAROÇO DE PÊSSEGO APLICADO NA  
ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA: ESTUDO  
DE EQUILÍBRIO / Maycon Ferreira da Silva. -- 2018.  
28 f.:il.

Orientadora: Doutora Andressa dos Santos.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de  
Engenharia de Alimentos, Laranjeiras do Sul, PR , 2018.

1. Efluente têxtil. 2. Endocarpo de pêssego. 3.  
Adsorção. 4. Azul de metileno. I. Santos, Andressa dos,  
orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III.  
Título.

**MAYCON FERREIRA DA SILVA**

**CARVÃO ATIVO DE CAROÇO DE PÊSSEGO APLICADO NA ADSORÇÃO  
DO AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA: ESTUDO DE  
EQUILÍBRIO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Alimentos na Universidade Federal da Fronteira Sul – Campus Laranjeiras do Sul-PR.

Orientador: Professora Dr<sup>a</sup>. Andressa dos Santos

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 12/12/2018

BANCA EXAMINADORA

*Andressa dos Santos*

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andressa dos Santos

*Thiago Bergler Bitencourt*

Prof. Dr. Thiago Bergler Bitencourt

*Gustavo dos Santos*

Prof. Dr. Gustavo Henrique Fidelis dos Santos

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Sirlene Ferreira da Silva e Luiz Alberto Rodrigues da Silva, pela paciência e apoio em todos os momentos.

A minhas irmãs Jaqueline, Nicole e Tamires pela paciência, apoio e incentivo.

Agradeço a minha Esposa Margarete Machado, pela paciência e dedicação.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Valdemir Velani (*in memoria*) pela ajuda e dedicação.

Agradeço a minha orientadora Prof. Dra. Andressa dos Santos, por ter aceitado esta missão difícil de me orientar e, pela grande ajuda e paciência.

Agradeço todos os técnicos de Laboratório, administrativo da UFFS campus Laranjeiras do Sul, pela dedicação e excelência em desempenhar suas atividades.

Agradeço ao meu amigo Pedro Giroto, pela ajuda no Laboratório.

Agradeço os Professores Luciano Tormen, Thiago Bergler Bitencort e Professor Gustavo Henrique Fidelis dos Santos, por ter me orientado de forma indireta no Trabalho de Conclusão de Curso.

Agradeço ao Professor Alexandre Manoel, pelos ensinamentos e por nunca deixar eu desistir dos meus sonhos.

## **ABSTRACT**

The textile industries use a range of synthetic dyes in their industrial processes to color their products. Nowadays, these industries are primarily responsible for the disposal of colored pollutants in water bodies. It is estimated that 20% to 30% of the dyes applied in products are not fixed, resulting in waste water with high dye concentrations of dye, pH and temperature. The residual water, containing dyes, is broadly toxic to animal and plant life, as even in small quantities it can cause inhibition of the light incidence and thus affecting the photosynthesis of aquatic plants, and also, reduction of the oxygen diffused in the water. The present work carried out the investigation of the use of peach kernel with precursor material for the production of low cost adsorbent for color removal of the methylene blue (MB) in aqueous solution. The characterization and the adsorption process were performed on several experimental conditions, such as particle size distribution of peach endocarp biomass, calcination at temperatures of 300°C and 450°C, pH and apparent density of the peach endocarp coal (PEC), and then, the MB adsorption study at equilibrium. The results indicated that the PEC adsorbent calcinated at 450°C was the most efficient against the removal of color from the methylene blue solutions, obtaining the percentage of color removal 67.589 %. The Freundlich's mathematical model was better fitted to the experimental data indication a heterogeneous and multilayer adsorption process.

Knowledge: Textile wastewater; Peach endocarp, Adsorption, Methylene Blue.

## RESUMO

As indústrias do setor têxteis utilizam uma gama de corantes sintéticos em seus processos industriais, para colorir seus produtos. Atualmente, essas indústrias são as principais responsáveis pelo descarte de poluentes coloridos nos corpos d'água. Estima-se que 20% a 30% dos corantes aplicados em produtos não são fixados, resultando assim em águas residuais com altas concentrações de corante, pH e temperatura. A água residual, contendo corantes, é amplamente tóxica à vida animal e vegetal, pois mesmo em pequenas quantidades pode causar inibição da incidência de luz e assim afetando a fotossíntese das plantas aquáticas, e ainda, redução do oxigênio difundido na água. O presente trabalho realizou a investigação do uso de caroço de pêssego com material precursor para a produção de adsorvente de baixo custo para a remoção de cor do azul de metileno (AM) em solução aquosa. A caracterização e o processo de adsorção foram realizados sobre várias condições experimentais, tais como distribuição granulométrica da biomassa de caroço de pêssego, calcinação nas temperaturas de 300°C e 450°C, pH e densidade aparente dos carvões ativo de caroço de pêssego (CCP), e então, o estudo de adsorção do AM no equilíbrio. Os resultados indicaram que o adsorvente CCP calcinado à 450°C foi o mais eficiente frente à remoção de cor das soluções de azul de metileno, obtendo o percentual de remoção de cor 67,589 %. O modelo matemático de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais indicando ser um processo de adsorção heterogêneo e multicamadas.

**Palavra-chave:** Efluente têxtil, Endocarpo de pêssego, Adsorção, Azul de metileno.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura molecular do AM.....	16
Figura 2. Fluxograma do procedimento da adsorção do azul de metileno em solução aquosa.....	19
Figura 3. Isotermas linearizadas de (a) Langmuir e (b) Freundlich.....	24

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Distribuição granulométrica da BCP .....	20
Tabela 2. Umidade das amostras de BCP .....	21
Tabela 3. Propriedades físico-químicas da biomassa ativada.....	22
Tabela 4. Percentagem de remoção e quantidade adsorvida no equilíbrio .....	24

## LISTA DE ABREVIATURAS

AM	corante azul de metileno
B	biomassa de caroço de pêsego de faixa granulométrica de 425-150 $\mu$ m
BCP	biomassa de caroço de pêsego
CA	carvão ativo de caroço de pêsego de faixa granulométrica de 425-150 $\mu$ m, obtido a 300°C
CB	carvão ativo de caroço de pêsego de faixa granulométrica de 425-150 $\mu$ m, obtido a 450°C
CCP	carvão ativo de caroço de pêsego

## LISTA DE SIMBOLOS

$A$	absorbância
$c$	concentração em ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$C_0$	concentração inicial em ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$C_e$	concentração no equilíbrio em ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$l$	caminho óptico de 1 cm
$K_F$	constante Freundlich em ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$K_L$	constante de Langmuir em ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$M_i$	massa inicial em (g)
$M_f$	massa final em (g)
$M_{ci}$	massa inicial antes da calcinação em (g)
$M_{cf}$	massa final depois da calcinação em (g)
$M_p$	massa de proveta vazia em (g)
$M_a$	massa da amostra em (g)
$n$	constante empírica adimensional de Freundlich
$q_e$	quantidade adsorvida do AM no equilíbrio em ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$Q_m$	quantidade máxima adsorvida, em ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$R$	percentual de remoção do azul de metileno
$R_e$	percentagem de rendimento
$V$	volume ocupado pela amostra compactada na proveta em ( $\text{cm}^3$ )
$V_s$	volume da solução em (L)
$X_{bu}$	teor percentual de umidade em base úmida
$\rho_{\text{aparente}}$	densidade aparente em ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
$[\text{AM}]_i$	concentração inicial de azul de metileno em ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1. Materiais .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2. Caracterização físico-química do caroço de pêssego .....</b>	<b>16</b>
2.2.1. Distribuição da granulometria da biomassa de caroço de pêssego .....	16
2.2.2. Determinação da umidade da BCP.....	16
2.2.4. Determinação da densidade aparente do Carvão ativo de Caroço de Pêssego .....	17
2.2.5. Determinação do pH do CCP .....	17
<b>2.3. Adsorção do corante azul de metileno em carvão ativado de caroço de pêssego</b>	
<b>    18</b>	
2.3.1. Preparo das soluções de AM .....	18
2.3.2. Curva de calibração.....	18
2.3.4. Percentual de remoção do cor de AM e quantidade adsorvida.....	19
2.3.5. Análise de equilíbrio de adsorção .....	20
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1. Caracterização da biomassa do caroço de pêssego.....</b>	<b>20</b>
3.1.1. Distribuição da granulometria da biomassa.....	20
3.1.2. Umidade da BCP .....	21
3.1.3. Rendimento da calcinação/ativação .....	21
3.1.4. Densidade aparente .....	22
3.1.5. Determinação do pH .....	23
<b>3.2. Adsorção do azul de metileno em carvão ativo de caroço de pêssego .....</b>	<b>23</b>
3.2.1. Percentagem de remoção e quantidade adsorvida .....	23
3.2.2. Equilíbrio de adsorção.....	24
<b>4. CONCLUSÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>5. REFERÊNCIA .....</b>	<b>26</b>

i) **REVISTA ESCOLHIDA**

Desalination and water treatment – Editora Elsevier

## 1. INTRODUÇÃO

As indústrias do setor têxteis utilizam uma gama de corantes sintéticos em seus processos industriais, para colorir seus produtos. Atualmente, essas indústrias são as principais responsáveis pelo descarte de poluentes coloridos nos corpos hídricos. Estima-se que 20% à 30% destes corantes aplicados em seus produtos não são fixados, resultando assim em águas residuais com altas concentrações de corante, pH alto e temperaturas elevadas [1][2][3]. A água residual contendo corante é amplamente tóxica à vida animal e vegetal, pois mesmo em pequenas concentrações pode causar inibição da incidência de luz, assim, afetando a fotossíntese das plantas aquáticas, e ainda, reduzindo o oxigênio difundido na água [4].

Dentre uma ampla variedade de corantes utilizados pelo setor têxtil, um dos mais utilizados é o azul de metileno, AM, corante catiônico pouco biodegradável, solúvel em água com alta cromaticidade [3]. Corantes presentes em água residual geralmente oferecem resistência a métodos de degradação biológica convencional ou não são removido com eficiências por alguns métodos físico-químicos [5]. Diversos métodos de tratamento de efluentes têm sido utilizado com a finalidade de descolorir águas residuais de processos industriais, como por exemplo, coagulação/floculação [6], oxidação química [7], biodegradação [8], fotodegradação [9], filtração por membranas [10] e tratamento eletroquímico [11].

Vaz et.al 2010, estudaram a eficiência e o tratamento de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia [6]. Neste trabalho os melhores resultados de remoção de cor e turbidez, foi utilizado a quitosana como agente coagulante, obtendo 97,76% e 98,06% de remoção, respectivamente, para a concentração de 7ppm e tempo de contato de 20minutos. Vianna et. al 2008, realizaram a pesquisa da degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade, obtendo resultados de remoção próximos de 100% de remoção de cor [7]. Brandão et.al 2010, investigaram a biodegradação de corantes e efluentes têxteis por fungo, obtendo aproximadamente 61% de remoção de corantes [8]. Martins et.al 2011, investigaram a aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluentes têxteis sintéticos contendo o corante preto biozol UC, obtendo aproximadamente 95% de remoção de corantes [9]. Freire e Freitas 2010, estudaram a avaliação da remoção de cor de um efluente têxtil sintético, chegando a resultados de aproximadamente 97% de remoção de cor [10]. Fleck et.al

2013, investigaram a utilização da técnica de eletrofloculação para o tratamento de efluentes têxteis, obtendo 90% de redução de cor [11].

Muito destas técnicas apresentam custos elevados, diante de seus equipamentos e reagentes propostos. A técnica de adsorção e absorção têm sido amplamente estudada e vem se mostrando uma ótima alternativa no tratamento de efluentes coloridos, devido a sua boa eficiência frente à remoção de cor destas águas residuais [2].

O carvão mineral ativado (comercial) é um adsorvente muito utilizado devido ao alto teor de carbono fixo, alta área superficial e acessível, estrutura porosa bem desenvolvida, contém grupos funcionais com alta afinidade por diversos adsorvato [12][13]. No entanto, a reativação do carvão apresenta algumas dificuldades, e com isso, elevando seu custo para a técnica de adsorção. Assim, pesquisas têm sido realizadas buscando constantemente adsorventes alternativos a partir de resíduos agroindústrias, para a investigação e produção de adsorvente de baixo custo, como por exemplo, casca de pinus [14] e sabugo de milho [13].

O caroço de pêssigo é um resíduo do processamento do pêssigo, da espécie *Prunus pérsica*, estima-se que 10% à 20% do fruto é descartado, pois a casca e o caroço não tem ainda valor comercial para as indústrias [15]. A produção média de pêssigo no Brasil em 2017 foi de 248.583 toneladas, com destaque nos estados do Rio Grande do Sul (68,9%), São Paulo (21,2%), Santa Catarina(13,1%) e Paraná(6,4%) [16]. O caroço e a casca do pêssigo, normalmente são descartados no meio em ambiente para a degradação biológica, gerando grandes volumes de resíduos [15].

O presente trabalho tem como principal objetivo produzir carvão ativo a partir de um resíduo agroindustrial, o caroço de pêssigo, caracterizá-lo por métodos físico-químicos, e estudar seu comportamento na adsorção do azul de metileno a partir de modelos matemáticos de equilíbrio.

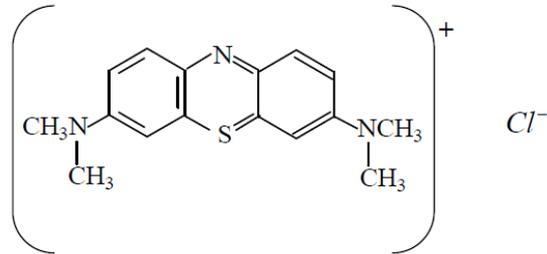
## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1. Materiais**

Os caroços de pêssigo foram doados por produtores rurais do município de Virmond, Paraná, Brasil. Foram lavados em água corrente à temperatura ambiente e foi realizado a pré secagem em estufa com circulação e remoção de ar (TE-394/2-Tecnal Industrial) à  $105^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  por 5 h. Em seguida, foi armazenado e mantido em local seco a temperatura ambiente. O carvão ativo comercial em pó, de 4 micras com pureza de 90%, foi fornecido pela ALPHATEC S.A. O AM, com peso molecular de  $373,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e absorbância máxima

em  $\lambda=665\text{nm}$ , foi fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA e sua estrutura molecular está apresentada na Figura 1.

**Figura 1.** Estrutura molecular do AM



## 2.2. Caracterização físico-química do caroço de pêsego

### 2.2.1. Distribuição da granulometria da biomassa de caroço de pêsego

Inicialmente foi realizado fragmentação dos caroços de pêsego, utilizando o triturador de terra (Mecamig Industrial LTDA). Em seguida, executou-se a segunda fragmentação, utilizando o moinho de rotor martelo (STARFT-53-Fortinox Instruments) à 3600 rpm. Após a moagem dos caroços de pêsego, procedeu-se o peneiramento, de tal modo que inicialmente montou-se o conjunto de peneiras nas faixas de (425-150)  $\mu\text{m}$ , (150-106)  $\mu\text{m}$ , sobre a plataforma vibratória (A Bronzinox Instruments) com intensidade de 15 rpm por 4 min.

### 2.2.2. Determinação da umidade da BCP

Para a determinação da umidade, 2 g de amostras de BCP foi transferida para um cadinho de porcelana e em seguida para a estufa com circulação e remoção de ar (TE-394/2-Tecnal Industria) à  $105^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$  por 24 h. Calculou-se o teor de umidade utilizando a Equação 1, em que  $X_{bu}$  é o teor percentual de umidade em base úmida,  $M_i$  e  $M_f$  são as massas inicial e final, respectivamente, em gramas, das amostras de biomassa [17]. Esta análise foi realizada em triplicata amostral.

$$X_{bu} = \left( \frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

### 2.2.3. Calcinação/Ativação da BCP

A calcinação foi realizada seguindo o procedimento modificado de Pinheiro et al. 2006 [18]. 2 g de biomassa de caroço de pêsego foram adicionados em um cadinho de porcelana e acomodados em um forno mufla (Zezimaq Instruments). A queima das amostras foi realizada nas temperaturas de  $300\pm 10^\circ\text{C}$  e  $450\pm 10^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  com tempo de residência de 10 min. Após esse período, os cadinhos foram mantidos em um dessecador por 24 h e medido as suas respectivas massas em triplicata amostral. A percentagem de rendimento ( $R_e$ ) foi calculada utilizando a Equação 2, em que  $M_{ci}$  e  $M_{cf}$  são as massas inicial (antes da calcinação) e final (depois da calcinação), respectivamente, em gramas.

$$R_e = \left[ 1 - \left( \frac{M_{cf} - M_{ci}}{M_{ci}} \right) \right] \times 100 \quad (2)$$

### 2.2.4. Determinação da densidade aparente do Carvão ativo de Caroço de Pêsego

A densidade aparente foi realizada seguindo o procedimento modificado de Kathleen e Heylmann 2015 [19]. Em uma proveta de  $10\text{ cm}^3$ , previamente pesada, foi adicionado o carvão ativo de caroço de pêsego (CCP) que ocupou  $1\text{ cm}^3$  na proveta, e este aferido a massa. A densidade aparente ( $\rho_{\text{aparente}}$ ) em  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , foi calculada usando a Equação 3, em que  $M_p$  e  $M_a$  são as massas de proveta vazia e da amostra, respectivamente, em gramas, e  $V$  é o volume ocupado pela amostra compactada na proveta, em  $\text{cm}^3$ .

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{M_p - M_a}{V} \quad (3)$$

### 2.2.5. Determinação do pH do CCP

Para a determinação do pH, 2 g da amostra da biomassa ativada foram adicionadas em erlenmeyer de 125 mL contendo 50mL de água destilada e então foi aquecida até a ebulição, e mantida por 2 min. Após seu resfriamento, as amostras foram filtradas e aferiu-se o pH do sobrenadante em triplicata, utilizando o pHmêtro (Hi 2221-Hanna Instruments) [19].

### 2.3. Adsorção do corante azul de metileno em carvão ativado de caroço de pêssego

#### 2.3.1. Preparo das soluções de AM

Inicialmente foi preparada uma solução estoque de AM ( $3,799 \cdot 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). A partir desta solução foi preparada nove soluções para análise da curva de calibração (0,076; 0,190; 0,380; 0,950; 1,900; 2,925; 3,799 e  $7,598 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e seis soluções para o estudo de adsorção ( $3,799$ ;  $5,699$ ;  $7,598$ ;  $7,598 \cdot 10^1$ ;  $7,598 \cdot 10^2$  e  $7,598 \cdot 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

#### 2.3.2. Curva de calibração

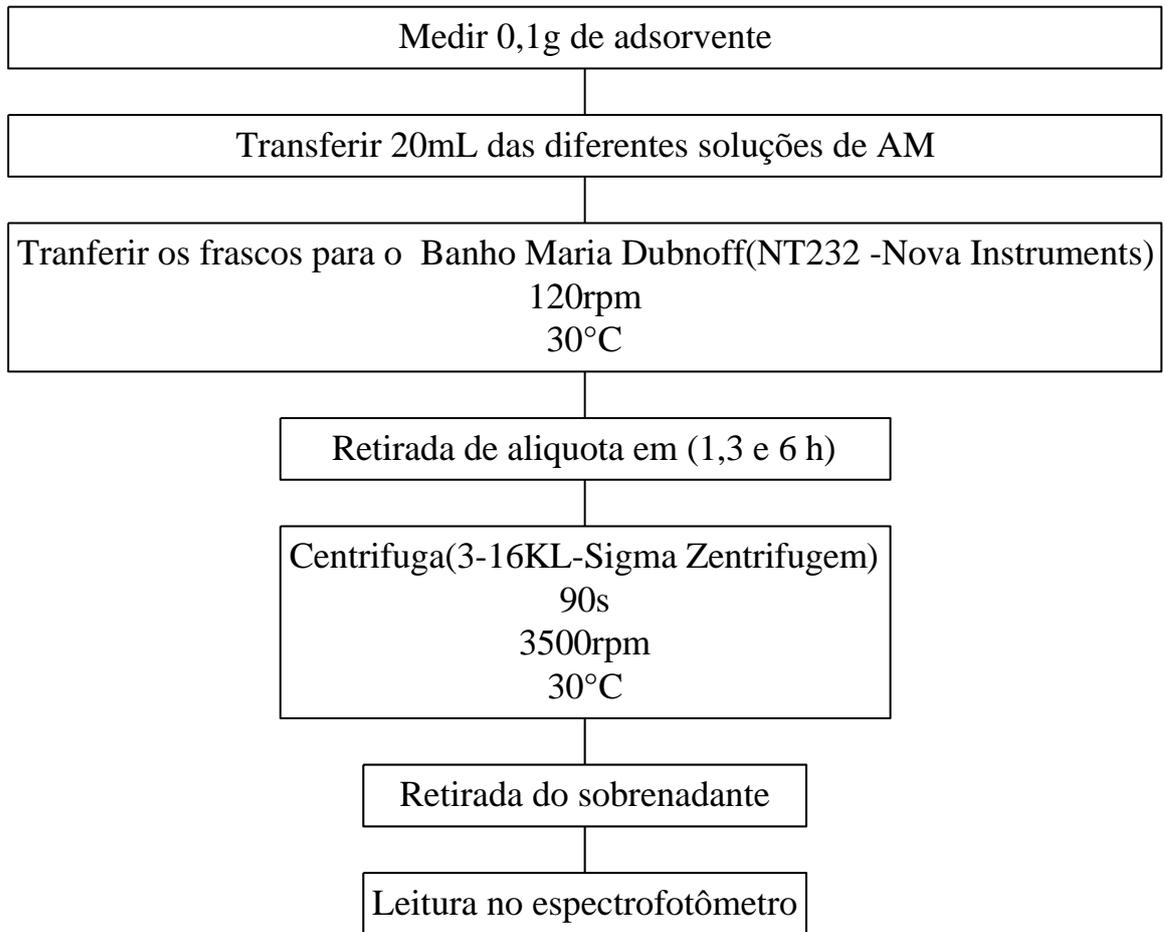
As absorbâncias ( $A$ ) das soluções da curva de calibração foram obtidas através de um espectrofotômetro Multican Go da marca Thermo Scientific, usando uma microplaca de 96 poços com caminho óptico de 1 cm ( $l$ ) no comprimento de onda de 665 nm. A absorvidade molar ( $\epsilon$ ) foi obtido através da equação da reta da curva de calibração. Os dados de adsorção foram analisados de acordo com a equação de Beer-Lambert, Equação 4, onde foi possível obter a concentração ( $c$ ) da solução.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (4)$$

#### 2.3.3. Procedimento do processo de adsorção

O procedimento do estudo de adsorção foi realizado nas amostras de Biomassa *in natura* (B), carvão ativo de caroço de pêssego calcinado à  $300^\circ\text{C}$  (CA) e carvão ativo de caroço de pêssego calcinado à  $450^\circ\text{C}$  (CB) de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 2. Nos ensaios, foi utilizado a faixa de granulometria de 425-150  $\mu\text{m}$  para todas as amostras.

**Figura 2.** Fluxograma do procedimento da adsorção do azul de metileno em solução aquosa



#### 2.3.4. Percentual de remoção do cor de AM e quantidade adsorvida

A quantidade adsorvida de AM foi calculado utilizando a Equação 5, nos intervalos de tempo de 0, 1, 3 e 6 horas.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (5)$$

Onde,  $q_e$  é a quantidade adsorvida do AM no equilíbrio em  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $C_0$  e  $C_e$  são a concentração inicial e no equilíbrio de adsorvato, respectivamente em  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V_s$  é o volume da solução em L.

O cálculo do percentual de remoção do AM foi realizado utilizando a Equação 6, em que R é o percentual de remoção do AM,  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e no equilíbrio de adsorvato, respectivamente em  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$$R(\%) = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

### 2.3.5. Análise de equilíbrio de adsorção

Os dados experimentais obtidos pelo processo de adsorção foram avaliados pelas equações linearizadas do equilíbrio de Langmuir e Freundlich [19]. A Equação 7 e 8 corresponde ao modelo proposto de Langmuir e o modelo linearizado de Langmuir, respectivamente.

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (8)$$

Onde  $Q_m$  é a quantidade máxima adsorvida, em  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  e  $K_L$  é a constante de Langmuir que está relacionada com a quantidade adsorvida do adsorvato, em  $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ ;

A Equação 9 e 10 correspondem ao modelo proposto por Freundlich e o modelo linearizado de Freundlich, respectivamente.

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

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

Onde  $K_F$  é a constante Freundlich em  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  e  $n$  é a constante empírica adimensional.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Caracterização da biomassa do caroço de pêsego

#### 3.1.1. Distribuição da granulometria da biomassa

Foram obtidas duas faixas granulométricas de BCP, 425-150  $\mu\text{m}$ , 150-106  $\mu\text{m}$  e o percentual de rendimento de cada faixa está apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Distribuição granulométrica da BCP

Faixas granulométricas	Massa(g)	%
425-150 $\mu\text{m}$	390,360	70,850
150-106 $\mu\text{m}$	160,620	29,150

A partir dos dados da Tabela 1, notou-se que a faixa granulométrica de 425-150  $\mu\text{m}$  obteve nestas condições experimentais maior rendimento percentual de obtenção de BCP. No entanto, não foi otimizada a operação unitária de moagem, devido ao rendimento estar atrelado a vários fatores, a umidade da amostra e do ambiente, tempo de moagem, temperatura do sistema, dureza da amostra, tamanho da amostra, vazão mássica do sistema, equipamento, etc [20]. Para a finalidade de produção de carvão ativo de caroço de pêsego a faixa granulométrica de maior percentagem mássica, 425-150  $\mu\text{m}$  foi escolhida. Uma vez que a produção de escala industrial, o rendimento da moagem é um fator de grande importância na otimização de processo na produção do carvão ativo.

### 3.1.2. Umidade da BCP

Na Tabela 2 está apresentado os dados obtidos de umidade para as amostras de BCP em diferentes faixas granulométricas, o qual foi possível observar que com a diminuição do tamanho da partícula a porcentagem de umidade também diminuiu. O controle da umidade é de extrema importância, pois através do conhecimento do teor de umidade, pode-se controlar e/ou diminuir a deterioração causada por microrganismo[19]. O conhecimento da umidade é necessário para se determinar o rendimento após a calcinação das amostras de BCP e obtendo assim os CCP, pois quanto maior a umidade da amostra, maior será o gasto energético para obter o carvão.

**Tabela 2.** Umidade das amostras de BCP

<b>Faixas granulométricas (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Umidade (% m/m)</b>
425-150	9,198 $\pm$ 0,031
150-106	8,716 $\pm$ 0,034

### 3.1.3. Rendimento da calcinação/ativação

Na calcinação/ativação da BCP, o forno mufla promoveu a transferência de calor para as amostras, por três mecanismos: condução, convecção e radiação. Com base na literatura (Lorenzetto 2012) pode-se supor quatro etapas de degradação no processo de calcinação do BCP [21]. A primeira etapa ocorre a perda de água superficial e água contida no interior dos poros nas amostras de BCP, este fenômeno ocorre na faixa de temperatura de 100°C à 200°C [21]. A segunda etapa tem o início das reações de pirólise e degradação de alguns polímeros, onde ocorre na faixa de temperatura entre 200°C à 300°C. Nesta faixa de temperatura ainda ocorre a degradação total da hemicelulose e a degradação parcial da celulose e da lignina[ 21]

Nesta segunda etapa inicia-se também a formação do carvão e liberação parcial de alguns gases (CO, CO<sub>2</sub>) [21]. Na terceira etapa ocorre a degradação total da celulose, nas faixas de temperatura de 300°C à 370°C, e também a liberação de elevadas quantidades de gases CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O [21]. Na última etapa tem-se a degradação total da lignina e, alguns hidrocarbonetos, este fenômenos podem ocorrer nas faixas de temperatura de 370°C à 500°C [21]. Na Tabela 3, estão apresentadas as propriedades físicas e químicas da biomassa ativada.

**Tabela 3.** Propriedades físico-químicas da biomassa ativada

<b>Amostra</b>	<b>Rendimento (%)</b>	<b>Densidade (g·cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>pH</b>
CCP 425-150 µm a 300°C	36,900±0,484	0,530±0,004	6,550±0,042
CCP 150-106 µm a 300°C	34,360±0,130	0,390±0,012	5,350±0,186
CCP 425-150 µm a 450°C	24,877±1,650	0,490±0,009	6,680±0,007
CCP 150-106 µm a 450°C	26,850±1,580	0,320±0,007	6,040±0,235
Carvão comercial		0,320±0,006	3,310±0,023

Analisando os dados de rendimento de calcinação da Tabela 3, notou-se que o rendimento percentual de calcinação decresce em função do aumento da temperatura. Este comportamento pode ser decorrente de que quanto maior for a temperatura de calcinação, maior será a quantidade de elementos e compostos químicos degradados e liberados. O rendimento de calcinação depende de vários fatores como a taxa de aquecimento do equipamento, a qual promove a transferência de calor para as amostras, o tempo de residência, a umidade da amostra, o tamanho da partícula, entre outros.

#### 3.1.4. Densidade aparente

Os dados de densidade aparente, apresentados na Tabela 3, mostraram uma diminuição da densidade em função do aumento da temperatura. Pode-se supor que a diminuição da densidade é devido ao aumento gradativo de liberação de gases da amostra de BCP em função do aumento da temperatura do sistema, assim, resultando em CCP mais porosos. A densidade aparente do CCP 150-106 µm à 450°C, obteve a densidade igual ao carvão comercial, indicando assim que as condições experimentais de calcinação da BCP são favoráveis para a obtenção de CCP com volume de poros semelhantes e/ou iguais ao comercial.

Os dados de densidade obtidos corroboram com os estudos de Oliveira 2008 e Kathleen e Heylmann 2015 [19][22]. O primeiro trabalho estudou a obtenção, caracterização

e aplicações de carvão ativado com  $ZnCl_2$  a partir de caroço de pêsego em diferentes temperaturas, o qual obteve uma faixa de densidade de 0,70 até 0,38  $g \cdot cm^{-3}$  [22]. Kathleen e Heymann 2015 estudaram a produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêsego no tratamento de efluente têxtil. Os dados de densidade, foram obtidos dois carvões a partir de tratamentos experimentais e calcinação/ativação no forno mufla a 700°C, obtendo densidades de 0,36  $g \cdot cm^{-3}$  e 0,39  $g \cdot cm^{-3}$  [19].

### 3.1.5. Determinação do pH

Os dados de pH estão apresentados na Tabela 3, e foi possível notar que o pH, de ambas as faixas granulométrica de CCP, ficaram entre 5,350 à 6,680 e para o carvão comercial foi obtido um pH de 3,310. Os dados de pH obtidos neste trabalho estão próximos e/ou iguais aos obtidos em outros trabalhos. Fonseca 2013 estudou a produção de carvão ativado com  $ZnCl_2$  em borra de café produzido em forno micro-ondas usando utilizando dois tipos de equipamentos diferentes para a pirólise, um reator de quartzo e outro reator de cápsula de porcelana e, assim, obteve o valores de pH em 5,340 e 5,250, respectivamente [23]. Kathleen e Heylmann 2015 os dados de densidade foram de pH em 5,140 e 6,140 [19].

## 3.2. Adsorção do azul de metileno em carvão ativo de caroço de pêsego

### 3.2.1. Percentagem de remoção e quantidade adsorvida

O processo de adsorção foi conduzido utilizando como adsorventes B, CA e CB em AM como adsorvato. A Tabela 4 apresenta o percentual de remoção do AM e a quantidade adsorvida no equilíbrio. Analisando a Tabela 4, nota-se que o percentual de remoção de 100% foi obtido nas concentrações iniciais de AM de 3,799; 5,699 e 7,598  $mg \cdot L^{-1}$ , isto ocorreu devido as concentrações serem baixas, pois os sitios ativos do adsorvente foram ocupados com facilidade sem o impedimento gerado pela competição entre as moléculas do adsorvato por espaço na superfície [19]. Verifica-se também que em concentrações de AM elevadas ( $7,598 \cdot 10^1$ ;  $7,598 \cdot 10^2$ ;  $7,598 \cdot 10^3 mg \cdot L^{-1}$ ), a competição aumenta devido a presença de outras moléculas já adsorvidas pelo adsorvente [19]. Os sitios ativos disponíveis do adsorvente vão atraindo as moléculas de corante AM com certa dificuldade, devido ao impedimento estérico. “Além do mais, pode existir a formação de aglomerados de moléculas de corante AM aumentando sua estrutura e dificultando o processo de adsorção nos sitios ativos do adsorvente” [19].

Verifica-se que o adsorvente CB obteve maior valor percentual de remoção de cor das soluções de AM, assim, indicando que este material tem melhor capacidade de adsorção do que os demais adsorventes testados neste experimento, pois o seu percentual de remoção máxima foi de 67,589%.

**Tabela 4.** Percentagem de remoção e quantidade adsorvida no equilíbrio

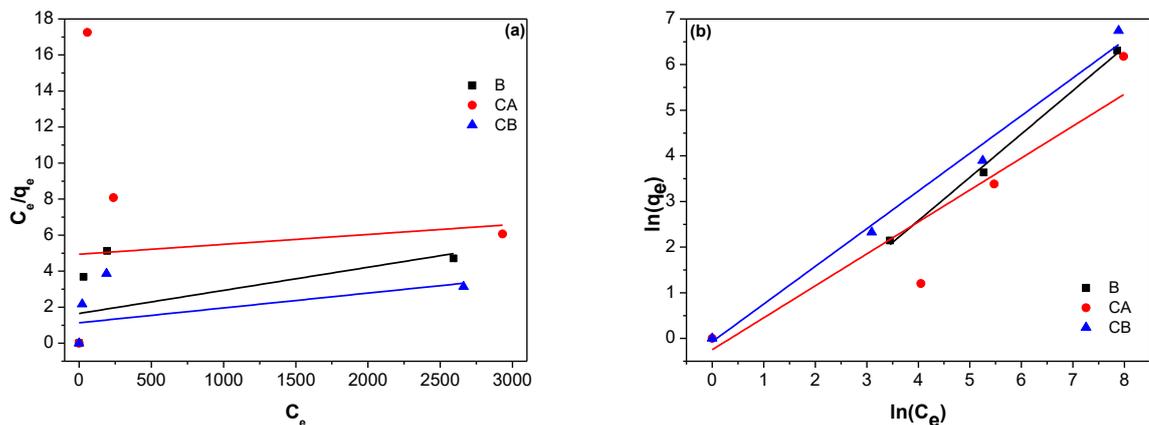
[AM] <sub>i</sub> (mg·L <sup>-1</sup> )	B		CA		CB	
	q <sub>e</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	R (%)	q <sub>e</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	R (%)	q <sub>e</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	R (%)
3,799	0,098	100,000	0,100	100,000	0,099	100,000
5,699	0,272	100,000	0,273	100,000	0,271	100,000
7,598	0,412	100,000	0,427	100,000	0,423	100,000
7,598.10 <sup>1</sup>	8,535	31,933	3,325	29,985	10,212	67,227
7,598.10 <sup>2</sup>	37,859	46,699	29,502	49,114	49,305	64,734
7,598.10 <sup>3</sup>	550,326	48,328	483,423	45,440	848,971	67,589

Nota-se também que com o aumento da concentração do adsorvato, tem-se o aumento da quantidade adsorvida no equilíbrio. Foi possível observar que não houve uma estabilização na q<sub>e</sub>, não se estabilizando em um valor, sendo conclusivo que ainda há sítios ativos disponíveis para a adsorção em concentrações mais elevadas.

### 3.2.2. Equilíbrio de adsorção

Os dados obtidos do processo de adsorção foram plotados e realizado o ajuste das isotermas linearizadas de Langmuir e Freundlich, Figura 4, com o intuito de verificar qual dos modelos melhor se ajustava, avaliando o valor de correlação (R<sup>2</sup>) da reta [19][24].

**Figura 3.** Isotermas linearizadas de (a) Langmuir e (b) Freundlich.



Na Tabela 5, estão apresentados os dados dos parâmetros da isoterma de Langmuir e Freundlich linearizada e seus respectivos valores do  $R^2$ . Verificou-se que o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais, obtendo em destaque o maior valor de correlação ( $R^2 = 0,997$ ) para o adsorvente CB. O modelo proposto por Freundlich supõe que no processo de adsorção ocorre a formação de multicamadas, ou seja, supõe que a adsorção infinita de moléculas de AM na superfície do adsorvente CB[19].

**Tabela 5.** Parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich.

<b>Modelos</b>	<b>B</b>	<b>CA</b>	<b>CB</b>
<b>Langmuir</b>			
$Q_M$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	781,250	1818,255	1212,759
$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$7,753\cdot 10^{-4}$	$1,224\cdot 10^{-4}$	$7,278\cdot 10^{-4}$
$R^2$	0,532	0,094	0,502
<b>Freundlich</b>			
$K_F$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) $^{-1/n}$	0,898	0,779	0,929
$1/n$	0,768	0,700	0,825
$R^2$	0,993	0,954	0,997

Para o processo de adsorção é devidamente importante o conhecimento do equilíbrio, pois através deste dado pode-se determinar e/ou escolher o melhor adsorvente de acordo com as condições de processo desejada. Diante disto, as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich são muito utilizadas para determinar a capacidade de adsorção de um certo adsorvente e, sendo assim o conhecimento deste equilíbrio uma etapa inicial para a escolha do melhor adsorvente para o processo de adsorção. Os trabalhos de Kathleen e Heylmann 2015 e Cionek 2002 estudaram a aplicação de adsorventes alternativos adsorvendo corantes e obtiveram o melhor ajuste linear ao modelo de Frenclich [19][25].

O modelo proposto por Freundlich é usado para sistemas heterogêneos com a devida interação entre as moléculas adsorvidas. Os parâmetros  $1/n$  indica caso o valor esteja entre 0 e 1, que há heterogeneidade da superfície, diante disto verifica-se que o adsorvente CB tem um valor de  $1/n$  mais próximo de 1 e, indicando que há heterogeneidade da superfície[25].

#### 4. CONCLUSÃO

O adsorvente carvão de caroço de pêssgo ativado à  $450^\circ\text{C}$  de faixa granulométrica de 425-150  $\mu\text{m}$ , foi o que apresentou melhor resultado para a adsorção do AM em solução aquosa, e boa capacidade adsortiva frente a remoção do azul de metileno. Isso se deve ao fato

de que as condições experimentais utilizadas na calcinação, em que se promoveu provavelmente o aumento do volume dos poros em função do aumento da temperatura. Também baseou-se na densidade aparente, pois pode-se supor quanto menor a densidade do CCP, maior será o volume dos poros e conseqüentemente maior a área superficial. A quantidade adsorvida no equilíbrio para todas as amostras mostrou que não houve saturação dos poros, apresentando uma possível disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, havendo a necessidade de promover estudos em concentrações mais elevadas até a sua saturação. O modelo de Freundlich melhor se ajustou aos dados experimentais o que indica que a adsorção do sistema se procede em uma adsorção heterogênea e em multicamadas. Diante, dos fatos citados acima, pode-se concluir que a amostra de carvão ativo de caroço de pêssgo é um material viável nestas condições experimentais, para a remoção de cor do azul de metileno.

## 5. REFERÊNCIA

- [1] C.A.P. Almeida, A. dos Santos, S. Jaeger, N.A. Debacher, N.P. Hankins, Mineral waste from coal mining for removal of astrazon red dye from aqueous solutions, *Desalination*. 264 (2010) 181–187. doi:10.1016/j.desal.2010.09.023.
- [2] L. Mouni, L. Belkhir, J.C. Bollinger, A. Bouzaza, A. Assadi, A. Tirri, F. Dahmoune, K. Madani, H. Remini, Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies, *Appl. Clay Sci.* 153 (2018) 38–45. doi:10.1016/j.clay.2017.11.034.
- [3] D.S. Tong, C.W. Wu, M.O. Adebajo, G.C. Jin, W.H. Yu, S.F. Ji, C.H. Zhou, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose-derived carbon/montmorillonite nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 161 (2018) 256–264. doi:10.1016/j.clay.2018.02.017.
- [4] L. Meili, P.V.S. Lins, M.T. Costa, R.L. Almeida, A.K.S. Abud, J.I. Soletti, G.L. Dotto, E.H. Tanabe, L. Sellaoui, S.H.V. Carvalho, A. Erto, Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* (2018). doi:10.1016/j.pbiomolbio.2018.07.011.
- [5] R.F. Nascimento, A.C.A. Lima, C.B. Vidal, D.Q. Melo, G.S.C. Raulino, *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*, 2014. doi:10.13140/RG.2.1.4340.1041.
- [6] L.G. De Lima Vaz, M.R.F. Klen, M.T. Veit, E.A. Da Silva, T.A. Barbiero, R. Bergamasco, Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de

- cor e turbidez em efluente de galvanoplastia, *Eclét. Quím.* 35 (2010) 45–54. doi:10.1590/S0100-46702010000400006.
- [7] R. Rj, E.B. Azevedo, D. De Química, I. De Química, D.S. Carlos, U.D.S. Paulo, Gene tweak makes deaf mice squeak., *New Sci.* 227 (2015) 17.
- [8] A. Ramalho, B. Pereira, F.L. Bueno, S.C. Santos, C. Antônio, A. Lima, A. Latércia, T. Dias, Biodegradation of Dyes and Textile Effuelts By Fungi, *HOLOS Environ.* 165 (2010) 1519–8634.
- [9] L.M. Martins, C. Ernando, D. Silva, R. De, F. Peralta, M. Moreira, Application of Fenton, photo-Fenton and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in treating synthetic textile wastewater containing the dye Black Biozol UC José Machado Moita Neto Álvaro Silva Lima, (n.d.) 261–270.
- [10] F.B. Freire, S. Iembo De Freitas, Evaluation of Color Removal of a Synthetic Textile Effluent, (n.d.) 241–249.
- [11] L. Fleck, E. Eyng, Utilização da técnica de eletrofloculação para o tratamento de efluentes têxteis: uma revisão, *Rev. EIXO.* 2 (2013) A27–A36.
- [12] M. Pereira, F. Santos, M. Junqueiro, P. Brito, A.N. Alves, Utilização de carvão ativado sintetizado a partir de resíduos agroindustriais e seu estudo na adsorção da  $\beta$ -lactoglobulina Utilization of activated charcoal synthesized from agroindustrial waste and its study on the adsorption of  $\beta$ -lactoglobulin, (n.d.) 60–66.
- [13] P.F. De Sales, A.C. Bertoli, F.M. Pinto, Z.M. Magriotis, Produção, Caracteriza caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Residuo Agroindustrial, *Rev. Virtual Quím.* 7 (2015) 1174–1188. doi:10.5935/1984-6835.20150066.
- [14] L. STREY, Biossorção de íons metálicos em águas utilizando casca de pinus como material adsorvente alternativo, (2013) 55–60.
- [15] G. Vicente, B.D.E. Almeida, J.F. Durigan, Relação Entre As Características Químicas E O Valor Dos Pêssegos Chemical Characteristics and Marketing Value of Fresh Peaches At the Holambra, 3 (2006) 218–221.
- [16] No Title, (2018). <https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/1613> (accessed September 25, 2018).
- [17] P. Zenebon, O.; Pascuet, N. S.; Tiglea, 1ª Edição Digital, (n.d.).
- [18] P. Pinheiro, J.F. Figueiredo, O. Seye, Influência da temperatura e da taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal de eucalyptus, *Biomassa Energ.* 2 (2006) 159–168. doi:10.13140/RG.2.1.3233.0961.
- [19] K. Kathleen, A. Heylmann, Produção , caracterização e aplicação de carvão ativado de

- caroço de pêssego no tratamento de efluente têxtil Produção , caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssego no tratamento de efluente têxtil, (2015) 1–74.
- [20] B. Belluco, Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “ Luiz de Queiroz ” Distribuição de desoxinivalenol nas frações de trigo obtidas no processo de moagem Bruna Belluco Piracicaba Bruna Belluco Nutricionista Distribuição de desoxinivalenol nas fraçãoe, Univ. São Paulo. (2014).
- [21] D. Lorenzetto, Universidade Federal Do Paraná - Ufpr, (2012). doi:10.3895/S1808-04482012000200010.Por.
- [22] M.P. Oliveira, Obtenção, caracterização e aplicações de carvão ativado a partir de caroços de pêssegos, 2008. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [23] A.C.C.Fonseca, Produção de carvão ativado utilizando como precursor borra de café e sua aplicação na adsorção de fenol, (2013).
- [24] A. Dos Santos, argilas montmorilonitas naturais e modificadas com surfactante aplicadas na adsorção do azul de metileno e p-nitrofenol em solução aquosa., (2010). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389418301298?via%3Dihub>
- [25] C.A. Cionek, D.S. Carvalho, Adsorção Seletiva De Corante Reativo Bf-5G, (2002)1–8.