



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS ERECHIM-RS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL
PPGCTA - UFES**

**REMOÇÃO DE *P*-NITROFENOL POR PROCESSOS ADSORTIVOS UTILIZANDO
CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE SUBPRODUTOS
AGROINDUSTRIAIS (CAROÇO DE PÊSSEGO E COROA DE ABACAXI)**

DAVISON JOSÉ BEZERRA DE OLIVEIRA SILVA

**ERECHIM-RS
2020**

DAVISON JOSÉ BEZERRA DE OLIVEIRA SILVA

**REMOÇÃO DE P-NITROFENOL POR PROCESSOS ADSORTIVOS UTILIZANDO
CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE SUBPRODUTOS
AGROINDUSTRIAIS (CAROÇO DE PÊSSEGO E COROA DE ABACAXI)**

Dissertação apresentada ao PPGCTA
(Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia Ambiental) da
Universidade Federal da Fronteira Sul
(*campus* Erechim-RS) como um dos
requisito à obtenção do título de
Mestre em Ciência e Tecnologia
Ambiental

Orientadora: Prof(a) Dr(a) GEAN DELISE LEAL PASQUALI VARGAS

Co-Orientadora: Prof(a) Dr(a) ADRIANA DERVANOSKI

ERECHIM-RS
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS

Reitoria

Av. Fernando Machado, 108E
Centro, Chapecó, SC - Brasil
Caixa Postal 181 - CEP 89802-112
Telefone: (49) 2049-3100

Campus Erechim-RS

ERS 135 – Km 72, nº 200
Erechim – RS Brasil
Caixa Postal 764 - CEP: 99700-970
Telefone: (54) 3321-7050

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Silva, Davison José Bezerra de Oliveira
REMOÇÃO DE P-NITROFENOL POR PROCESSOS ADSORTIVOS
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE
SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS (CAROÇO DE PÊSSEGO E COROA
DE ABACAXI) / Davison José Bezerra de Oliveira Silva. --
2020.

95 f.:il.

Orientadora: Dr^a Gean Delise Leal Pasquali Vargas

Co-orientadora: Dr^a Adriana Dervanoski

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da
Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia Ambiental, Erechim, RS, 2020.

1. Adsorção. 2. Aproveitamento de Subprodutos
Agroindustriais. 3. Tratamento de Efluentes e Aguas
Residuarias. 4. Remoção de p-nitrofenol. I. Vargas, Gean
Delise Leal Pasquali, orient. II. Dervanoski, Adriana,
co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul.
IV. Título.

**REMOÇÃO DE P-NITROFENOL POR PROCESSOS ADSORTIVOS UTILIZANDO
CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE SUBPRODUTOS
AGROINDUSTRIAIS (CAROÇO DE PÊSSEGO E COROA DE ABACAXI)**

Dissertação apresentada ao PPGCTA (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) da Universidade Federal da Fronteira Sul (*campus* Erechim-RS) como um dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental

Esta dissertação de mestrado foi defendida e aprovada pela banca em:

_____/_____/_____

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Gean Delise Leal Pasquali Vargas
Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Prof^a. Dr^a. Adriana Dervanoski
Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof^a. Dr^a. Clarissa Dalla Rosa
Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Dedico à Celina e Cezarina,
minhas estrelas

In memoria

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, pela vida e pelas oportunidades.

Aos meus pais, Valdeci Alves da Silva e Norma Bezerra de Oliveira Silva, pelo apoio, pela confiança e por incentivar a liberdade das minhas escolhas.

À meu irmão Dannilson Silva pela sua existência e pelo seu amor puro e gratuito.

À minha amada companheira Anaís Brum Medeiros, pelo amor sincero, apoio constante, pela nobreza em ceder alguns de nossos momentos para a concretização dos trabalhos aqui apresentados e por sempre acreditar no meu potencial.

Aos meus sogros Andrea Brum e Helio Medeiros pelo incentivo e confiança.

À minha orientadora Prof^a Dr^a Gean Delise Leal Pasquali Vargas e à minha co-Orientadora Prof^a Dr^a Adriana Dervanoski, por acreditarem na realização deste trabalho e pelo incentivo, paciência, compreensão, e transmissão de valores profissionais e pessoais, além da enorme dedicação aos alunos da UFFS.

Aos amigos e colegas de profissão, técnicos de laboratório do Setor de Laboratórios 3 da UFFS *campus* Erechim-RS, Angela Brustolin, Denys Rodrigues, Flavia Chagas, Izabele Santos e Suzana Bazoti, por termos proporcionado uns aos outros tanta alegria, descontração e companheirismo, assim como pela constante transmissão de valores técnicos e pessoais.

Aos colegas técnicos da secretaria de pós-graduação e aos professores do PPGCTA (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) pelo apoio e dedicação.

Aos demais servidores e aos funcionários terceirizados da UFFS que também propiciam um agradável convívio.

A todos os colegas do Grupo de Pesquisa em Resíduos, Geotecnia Ambiental e Poluição Atmosférica (GPRGAEPA) criado pelo Prof^o Dr^o Eduardo Pavan Korf e Prof^a Dr^a Clarissa Dalla Rosa.

À todos da turma 2018.1 do PPGCTA pela amizade

RESUMO

O *p*-nitrofenol é um contaminante tóxico presente em águas residuárias e efluentes de diversos setores industriais. Mesmo em concentrações baixas, a sua presença é um obstáculo para reuso da água em outros processos e, o lançamento de efluentes contendo *p*-nitrofenol afeta a saúde humana e a biota de forma nociva. Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de *p*-nitrofenol presente em efluente sintético através de processos adsortivos utilizando carvões ativados produzidos a partir dos subprodutos agroindustriais caroço de pêssigo (*prunus pérsica*) e coroa de abacaxi (*ananas comosus*). Foram calculados os rendimentos da produção dos carvões (72,03% para a caroço de pêssigo e 61,24% para a coroa de abacaxi) e realizadas as caracterizações dos mesmos. Os carvões apresentaram boa área superficial (912,31 e 857,92 m².g⁻¹, respectivamente para os carvões ativados de caroço de pêssigo e de coroa de abacaxi) e, após caracterização, foram considerados microporosos. Ensaio experimentais preliminares resultaram em maiores capacidades adsortivas na faixa ácida de pH (2 à 6). A adsorção foi considerada rápida e favorável, ocorrendo, majoritariamente, nos primeiros 20 minutos e para o estudo da concentração inicial do adsorvente (C₀= 1,0 g.L⁻¹) foram obtidos bons valores de capacidade adsortiva (88,4 e 83,9 mg.g⁻¹) e porcentagem de remoção igualmente altas 88,4% e 83,9% para os carvões de caroço de pêssigo e de coroa de abacaxi, respectivamente. Um planejamento fatorial 2⁴ foi realizado para cada adsorvente a fim de avaliar as influências das variáveis temperatura de calcinação utilizada durante a produção do carvão ativado (350, 450 e 550 °C), granulometria do adsorvente (<0,6; 0,6 à 0,8 e 0,8 à 1,0. mm), velocidade de agitação (0; 75 e 150 rpm) e temperatura de realização do experimento (10; 20 e 30 °C), objetivando otimizar as adsorções e encontrar os melhores parâmetros do processo. Para concentração inicial do contaminante igual à 100 mg.L⁻¹ as maiores capacidades adsortivas foram 97,65 mg.g⁻¹ (carvão ativado de caroço de pêssigo) e 93,15 mg.L⁻¹ (carvão ativado de coroa de abacaxi) obtidas nos níveis de granulometria < 0,6 mm, agitação de 150 rpm, calcinados à 550 °C e na temperatura de realização do experimento igual à 30 °C para o carvão de caroço de pêssigo e 10 °C para o carvão e de coroa de abacaxi. A cinética de adsorção revelou que, para os dois carvões estudados, o modelo de pseudo-segunda ordem é o que mais se ajusta aos dados experimentais e pelo modelo de difusão intrapartícula a etapa que limita o processo adsortivo é a etapa inicial instantânea. O estudo de equilíbrio e isothermas de adsorção apresentou o modelo de Freundlich como sendo o que mais se ajusta aos dados experimentais para os adsorventes em questão, remetendo a natureza heterogênea da superfície dos carvões. Os ensaios de dessorção revelaram baixos índices e taxas de recuperação do contaminante necessitando de estudos mais abrangentes e otimizações. De modo geral, os carvões ativados produzidos apresentaram boa capacidade adsortiva e boa eficiência na remoção de *p*-nitrofenol dos efluentes sintéticos. Estudos futuros e a continuidade das etapas investigativas podem enquadrar a utilização industrial dos carvões ativados produzidos.

Palavras chave: Adsorção. *p*-nitrofenol. Subprodutos agroindustriais. Carvão ativado.

ABSTRACT

The *p*-nitrophenol is a toxic contaminant present in wastewater and effluents from several industrial sectors. Even at low concentrations, its presence is an obstacle to the reuse of water in other processes and the release of effluents containing *p*-nitrophenol affects human health and biota in a harmful way. Given the above, this study aimed to evaluate the removal of *p*-nitrophenol present in synthetic effluent through adsorptive processes using activated carbon produced from agro-industrial underproducts of peach stones (*prunus persica*) and pineapple crown (*ananas comosus*). Activated carbon production yields (72.03% for peach stones and 61.24% for pineapple crown) were calculated and their characterizations were performed. The activated carbon were considered to have a relevant surface area (912.31 and 857.92 m².g⁻¹, respectively for activated carbon of peach stones and pineapple crown), being considered mesoporous. Preliminary experimental tests on the adsorptive processes in question resulted in greater adsorptive capacities in the acidic pH range (2 to 6). The adsorption was considered fast and favorable, occurring mainly in the first 20 minutes and for the study of the initial concentration of the adsorbent (C₀ = 1.0 g.L⁻¹) good values of adsorptive capacity were obtained (88.4 and 83.9 mg.g⁻¹) and removal percentage equally high 88.4% and 83.9% for peach stones and pineapple crown coals, respectively. A factorial design 2⁴ was carried out for each adsorbent in order to evaluate the influences of the variables calcination temperature used during the production of activated carbon (350, 450 and 550 °C), granulometry of the adsorbent (<0.6; 0.6 to 0.8 and 0.8 to 1.0. Mm), stirring speed (0; 75 and 150 rpm) and temperature of the experiment (10; 20 and 30 °C), aiming to optimize the adsorption and find the best parameters of the process. For the initial concentration of the contaminant equal to 100 mg.L⁻¹, the highest adsorptive capacities were 97.65 mg.g⁻¹ (peach stones activated carbon) and 93.15 mg.L⁻¹ (pineapple crown activated carbon) obtained at granulometry levels <0.6 mm, stirring at 150 rpm, calcined at 550 °C and at the temperature of the experiment equal to 30 °C for peach stones coal and 10 °C for pineapple crown coal. The adsorption kinetics revealed that, for the two coals studied, the pseudo-second order model is the one that best fits the experimental data and for the intraparticle diffusion model the stage that limits the adsorptive process is the instantaneous initial stage. The study of equilibrium and adsorption isotherms presented the Freundlich model as the one that best fits the experimental data for the adsorbents in question, referring to the heterogeneous nature of the coals surface. Desorption tests revealed low rates and rates of recovery of the contaminant requiring more comprehensive studies and optimizations. In general, the activated carbon produced showed good adsorptive capacity and good efficiency in removing *p*-nitrophenol from synthetic effluents. Future studies and the continuity of the investigative steps may frame the industrial use of the activated carbon produced.

Keywords: Adsorption. *p*-nitrophenol. Agro-industrial underproducts. Activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Tipos de Isotermas de adsorção	26
Figura 2 -	Fluxograma de produção do carvão ativado proveniente de subprodutos agroindustriais	35
Figura 3 -	Carvões Ativados Produzidos – caroço de pêssego e coroa de abacaxi	36
Figura 4 -	Sequencia dos ensaios adsorptivos durante a execução do planejamento fatorial	47
Figura 5 -	Espectro do EDS para amostra do carvão ativado de caroço de pêssego	52
Figura 6 -	Espectro do EDS para amostra do carvão ativado de coroa de abacaxi	52
Figura 7 -	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K pra o carvão ativado de caroço de pêssego	56
Figura 8 -	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K pra o carvão ativado de coroa de abacaxi	56
Figura 9 -	Distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativados pelo método BJH.	57
Figura 10 -	Micrografias dos carvões ativados obtidas pelo MEV	59
Figura 11 -	Efeito do pH inicial da solução p-nitrofenólica na capacidade adsorptiva dos carvões ativados produzidos (C_0 p-nitrofenol = 100 mg.L ⁻¹)	60
Figura 12 -	Efeito da variação da concentração do adsorvente preparado a partir de caroço de pêssego na adsorção de p-nitrofenol (C_0 de p-nitrofenol = 100 mgL ⁻¹)	62
Figura 13 -	Efeito da variação da concentração do adsorvente preparado a partir da coroa de abacaxi na adsorção de p-nitrofenol (C_0 de p-nitrofenol = 100 mgL ⁻¹)	62
Figura 14 -	Estudo cinético inicial do processo de adsorção do p-nitrofenol em carvão ativado produzido a partir de caroço de pêssego e coroa de abacaxi	63
Figura 15 -	Comparativo entre solução de p-nitrofenol antes e após a adsorção	64
Figura 16 -	Gráfico de Pareto com os resultados dos efeitos principais e das interações	65
Figura 17 -	Gráfico Valores Observados x Previstos no modelo empírico	68
Figura 18 -	Gráfico de Pareto com os resultados dos efeitos principais e das interações	70
Figura 19 -	Superfícies de resposta para a capacidade adsorptiva para as interações significativas estatisticamente: (A) G*TC (B) TC*TE (C) TC*VA	71

Figura 20 - Gráfico Valores Observados x Previstos no modelo empírico	72
Figura 21 - Evoluções cinéticas de adsorção do <i>p</i> -nitrofenol nos carvões ativados	74
Figura 22 - Linearização da cinética de adsorção pelo modelo de pseudo-segunda ordem para o carvão ativado de caroço de pêsego	76
Figura 23 - Linearização da cinética de adsorção pelo modelo de pseudo-segunda ordem para o carvão ativado de coroa de abacaxi	76
Figura 24 - Gráficos do modelo de Difusão intrapartícula para o carvão ativado de caroço de pêsego	78
Figura 25 - Gráficos do modelo de Difusão intrapartícula para o carvão ativado de coroa de abacaxi	79
Figura 26 - Curvas para cada etapa de adsorção proposta do modelo de difusão intrapartícula para o carvão de caroço de pêsego (C_0 de <i>p</i> -nitrofenol: 30 mg.L ⁻¹)	80
Figura 27 - Isotermas de adsorção com curva de pontos experimentais e de aplicação de modelos (adsorção de <i>p</i> -nitrofenol em carvão ativado de caroço de pêsego)	82
Figura 28 - Isotermas de adsorção com curva de pontos experimentais e de aplicação de modelos (adsorção de <i>p</i> -nitrofenol em carvão ativado de coroa de abacaxi)	82
Figura 29 - Taxa de Recuperação (%) de <i>p</i> -nitrofenol por dessorção nas três temperaturas propostas (carvão ativado de caroço de pêsego)	85
Figura 30 - Taxa de Recuperação (%) de <i>p</i> -nitrofenol por dessorção nas três temperaturas propostas (carvão ativado de coroa de abacaxi)	86
Figura 31 - Capacidade de dessorção <i>versus</i> tempo transcorrido nas três temperaturas propostas (carvão ativado de caroço de pêsego)	86
Figura 32 - Capacidade de dessorção <i>versus</i> tempo transcorrido nas três temperaturas propostas (carvão ativado de coroa de abacaxi)	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características químicas e físico-químicas do <i>p</i> -nitrofenol	20
Tabela 2 -	Propriedades físicas do carvão de acordo com a porosidade	24
Tabela 3 -	Dados referentes à produção de pêssego no Brasil	31
Tabela 4 -	Dados referentes à produção de abacaxi no Brasil	32
Tabela 5 -	Níveis utilizados para o Planejamento Fatorial 2 ⁴ com ponto central em triplicata	45
Tabela 6 -	Matriz do Planejamento Fatorial 2 ⁴ com ponto central em triplicata	46
Tabela 7 -	Rendimentos da produção dos carvões ativados	50
Tabela 8 -	Análise pontual do carvão ativado de caroço de pêssego	51
Tabela 9 -	Análise pontual do carvão ativado de coroa de abacaxi	51
Tabela 10 -	Grupos funcionais de superfície presentes nos carvões ativados produzidos	54
Tabela 11 -	Valores de área superficial para carvões ativados	55
Tabela 12 -	Parâmetros físicos e características texturais dos adsorventes	58
Tabela 13 -	Matriz do Planejamento Fatorial 2 ⁴ para o carvão ativado produzido a partir de caroço de pêssego com as respectivas respostas da capacidade adsortiva “q” em mg.g ⁻¹	65
Tabela 14 -	Parametros da Analise de Variância (ANOVA)	68
Tabela 15 -	Matriz do Planejamento Fatorial 2 ⁴ para o carvão ativado produzido a partir de coroa de abacaxi com as respectivas respostas da capacidade adsortiva “q” em mg.g ⁻¹	69
Tabela 16 -	Parametros da Analise de Variância (ANOVA)	73
Tabela 17 -	Parâmetros obtidos com uso do modelo de pseudo–primeira ordem para o carvão de caroço de pêssego	75
Tabela 18 -	Parametros obtidos com uso do modelo de pseudo–primeira ordem para o carvão de coroa de abacaxi	75
Tabela 19 -	Parâmetros obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem calculados para o carvão de caroço de pêssego	77

Tabela 20 -	Parâmetros obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem calculados para o carvão de coroa de abacaxi	77
Tabela 21 -	Parâmetros obtidos a partir da utilização do modelo de difusão intrapartícula	79
Tabela 22 -	Coeficientes de correlação para cada estágio da adsorção nas diferentes concentrações do contaminante	80
Tabela 23 -	Parâmetros calculados para os modelos de Langmuir e Freundlich	83
Tabela 24 -	Valores de capacidade adsortiva máxima q (mg.g^{-1}) calculados para a adsorção de p-nitrofenol em materiais adsorventes encontrados na literatura	84
Tabela 25 -	Valores de capacidade adsortiva q (mg.g^{-1}) para a adsorção de compostos fenólicos em diversos materiais adsorventes encontrados na literatura	84
Tabela 26 -	Taxa de Recuperação para diversos materiais adsorventes	88

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	19
3.1 PRESENÇA DE p-NITROFENOL EM EFLUENTES E ÁGUAS RESIDUÁRIAS.....	19
3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES / REMOÇÃO DE p-NITROFENOL	21
3.3 CARVÃO ATIVADO.....	22
3.4 ADSORÇÃO.....	24
3.4.1 Modelos Cinéticos	26
3.4.2 Equilíbrio e Isotermas de adsorção	29
3.5 DESSORÇÃO.....	30
3.6 SUBPRODUTOS DA AGROINDUSTRIA: CAROÇO DE PÊSSEGO (<i>Prunus pérsica</i>) E COROA DE ABACAXI (<i>Ananas comosus</i>).....	30
3.6.1 Pêssego	30
3.6.2 Abacaxi	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 MATERIAIS.....	33
4.1.1 Adsorvato (p-nitrofenol)	33
4.1.2 Adsorventes	33
4.1.3 Equipamentos	33
4.1.4 Reagentes	34
4.2 MÉTODOS.....	34
4.2.1 Produção dos carvão ativados	34
4.2.2 Rendimentos da produção de carvão	36
4.2.3 Caracterização dos carvões ativados produzidos	38
4.2.3.1 Caracterização Química	39
- Análise Pontual - MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).....	39
- Método titulométrico de Boehm.....	39
4.2.3.2 Caracterização Textural	40
- Área Superficial (Método B.E.T. - Brunauer, Emmett e Teller).....	40
- Porosidade, Volume Total do Poro e Distribuição de Raio de poro: Método B.J.H. Barret, Joyner e Halenda..	41

4.2.3.3 Caracterização Morfológica	42
4.2.4 Ensaio de Adsorção	42
4.2.4.1 Testes Adsorptivos Preliminares	43
- Estudo da influência do pH inicial da solução nitrofenólica na adsorção.....	43
- Estudo da concentração do adsorvente.....	44
- Estudo cinético inicial	44
4.2.4.2 Planejamento fatorial	45
4.2.4.3 Estudos Cinéticos	47
4.2.4.4 Isotermas de adsorção	48
4.2.5 Dessorção	48
4.2.5.1 Capacidade de dessorção e Taxa de Recuperação	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 RENDIMENTO DA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO	50
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS	51
5.2.1 Caracterização Química	51
- Análise Pontual - MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).....	51
- Método titulométrico de Boehm.....	53
5.2.2 Caracterização Textural	54
- Área Superficial (Método B.E.T. - Brunauer, Emmett e Teller).....	54
- Porosidade, Volume Total do Poro e Distribuição de Raio de poro (Método B.J.H. Barret, Joyner e Halenda).....	55
5.2.3 Caracterização Morfológica	58
5.3 TESTES ADOSORTIVOS PRELIMINARES	60
5.3.1 Estudo do pH inicial da solução de p-nitrofenol na adsorção	60
5.3.2 Estudo da concentração do adsorvente	61
5.3.3 Estudo Cinético inicial	63
5.4 PLANEJAMENTO FATORIAL	64
5.4.1 Carvão ativado produzido a partir de caroço de pêssego	64
5.4.2 Carvão ativado produzido a partir de coroa de abacaxi	69
5.5 ESTUDOS CINÉTICOS	73
5.5.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	73
5.5.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	76
5.5.3 Modelo de difusão intrapartícula	78
5.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	81

5.6.1 Modelos de Langmuir e Freundlich.....	81
5.7 DESSORÇÃO.....	85
5.7.1 Capacidade de dessorção e Taxa de Recuperação	85
6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	88
7. PERSPECTIVAS, AÇÕES E ESTUDOS FUTUROS.....	90
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	91

1. INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial vem crescendo os padrões de consumo humano, as atividades antrópicas e industriais. Associado a isto, aumentam também a poluição do meio ambiente devido à liberação de efluentes não tratados contendo grandes quantidades de compostos químicos e contaminantes tóxicos (ENNIYA *et al.*, 2018).

Dentre estes contaminantes estão os fenóis que, quimicamente, são derivados aromáticos que contêm um ou mais grupos hidroxilas. A capacidade de muitos dos microrganismos comumente presentes em corpos hídricos em degradar compostos fenólicos é limitada. Outra característica indesejável destes contaminantes é que no processo de cloração da água potável, a sua reação com cloro produz clorofenóis e policlorofenóis que são carcinogênicos (NOBREGA *et al.*, 2014).

Entre a classe de fenóis estão os nitrofenóis, que são compostos químicos que possuem anel benzênico, grupo hidroxila (OH) e um ou mais substituintes nitro (NO₂) (XIONG *et al.*, 2019).

O *p*-nitrofenol é um composto que pode ser assimilado pelas vias respiratórias, pelo sistema digestivo e pela pele, é bioacumulativo na cadeia alimentar, mutagênico, carcinogênico, capaz também de provocar distúrbios no sangue, complicações nos rins e fígado, envenenamento e danos ao sistema nervoso central. Este composto possui assim significativo risco para a saúde de humanos, animais e meio ambiente e sua presença em águas ou efluentes é um obstáculo para uso ou reuso (LIU *et al.*, 2014).

O *p*-nitrofenol é descrito como um dos poluentes prioritários pela agência de proteção ambiental norte-americana *US Environmental Protection Agency* (US EPA), e sua destruição e mineralização em efluentes contaminados por métodos tradicionais de tratamento de efluentes é considerada extremamente difícil devido ao fato destes compostos possuírem grande estabilidade química (ZHENG *et al.*, 2017).

A geração de grandes quantidades de efluentes industriais, acompanhada da conscientização das consequências do descarte destes efluentes nos corpos receptores remete a adoção de novas políticas ambientais, sendo um dos desafios da indústria minimizar os impactos no meio ambiente (ESQUERRE *et al.*, 2018).

Várias técnicas de tratamento estão disponíveis para a remoção e recuperação de contaminantes em efluentes: neutralização/precipitação, redução eletroquímica, troca iônica, osmose reversa, separação por membranas, extração por solvente, tratamento biológico, dentre outras (SANTOS, 2016). Cada uma delas apresenta vantagens e desvantagens e assim, na sua seleção, devem ser levados em conta parâmetros como: eficiência, segurança, simplicidade, formação de lodo, custos de construção e operação, espaço requerido e impacto no meio receptor (KELM *et al.*, 2018). Esses métodos convencionais nem sempre são convenientes, completamente eficientes ou ainda apresentam custos elevados (SILVA *et al.*, 2018).

Essa realidade leva diversos grupos de pesquisa a estudar alternativas mais baratas e eficientes para remoção de contaminantes em águas residuárias e efluentes. Dos vários processos utilizados na remediação de efluentes industriais, a adsorção com utilização de material de baixo custo como adsorvente ganharam destaque como uma alternativa promissora. Nos últimos anos o uso de subprodutos e resíduos agroindustriais na remediação de ambientes contaminados através de adsorção vem ganhando notoriedade, devido à alta quantidade de resíduos que a agroindústria gera e que, por sua vez, podem produzir sérios problemas de disposição final (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Atualmente, os subprodutos agroindustriais mais utilizados na fabricação de carvões ativados são os lignocelulósticos, como, por exemplo, cascas, palhas, caroços e turfas que possuem características desejáveis para precursores de carvão ativado como, alto conteúdo fibroso, baixo teor inorgânico na sua composição e conteúdo volátil relativamente alto propiciando boa porosidade ao carvão (OUARDI *et al.*, 2019).

Na fabricação de carvão ativado, as propriedades morfológicas, estruturais, químicas e físico-químicas do carvão resultante e o subsequente comportamento adsorvente dependem muito da natureza da matéria-prima utilizada e do agente ativador utilizado no processo de produção do carvão (WANYONYI *et al.*, 2014).

Com relação a adsorção, na interface sólido/líquido as moléculas do adsorvato migram para a superfície do adsorvente ocasionando a mudança da concentração do contaminante. A eficiência dos processos adsorptivos pode ser otimizada variando os níveis dos parâmetros envolvidos nos processos adsorptivos. Neste sentido, a técnica de planejamento fatorial permite alcançar boas respostas com uma quantidade reduzida do número de experimentos (SALES, 2015).

Os parâmetros de equilíbrio do processo de adsorção podem ser calculados através de equações matemáticas (Modelo de Langmuir, de Freundlich e Langmuir-Freundlich, entre outros) que se ajustam ao tipo de isoterma de adsorção, obtidos a partir dos dados experimentais e a cinética do processo, o que permite prever o andamento e o mecanismo do processo adsorptivo (ZHENG *et al.*, 2017).

Para a otimização dos processos adsorptivos utilizando como adsorventes carvões ativados produzidos a partir de subprodutos agroindustriais, além da realização dos procedimentos experimentais, são usadas técnicas estatísticas e métodos matemáticos e uso de softwares afim de extrair informações relevantes de dados experimentais para melhor planejamento da sequência de etapas de testes de aplicação dos materiais adsorventes produzidos (BENMAHDI *et al.*, 2019).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar e otimizar a capacidade adsorptiva de carvões ativados produzidos a partir de subprodutos agroindustriais na remoção de *p*-nitrofenol presente em efluente sintético visando aplicação em processos de tratamento de efluentes industriais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Produzir carvão ativado a partir de subprodutos agroindustriais (caroço de pêssigo e coroa de abacaxi), avaliar seus rendimentos de produção e caracterizações
- II. Realizar testes adsorptivos preliminares para avaliar:
 - A influencia do pH inicial da solução de *p*-nitrofenol na adsorção
 - O efeito da concentração do adsorvente na relação capacidade adsorptiva *versus* percentual de remoção de *p*-nitrofenol
 - A cinética da adsorção (tempo de equilíbrio do processo adsorptivo)
- III. Utilizar a técnica de Planejamento Fatorial e encontrar os níveis ideais de trabalho

- IV. Realizar o Estudo Cinético de adsorção afim de avaliar a evolução cinética do processo e enquadramento em modelo existente
- V. Construir as Isotermas de Adsorção e realizar a modelagem para descobrir se algum dos modelos existentes se adequam aos dados experimentais e representam o processos adsortivos em questão
- VI. Proceder experimentos de dessorção do contaminante impregnado no carvão para avaliar as taxas de recuperação

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PRESENÇA DE *p*-NITROFENOL EM EFLUENTES E ÁGUAS RESIDUÁRIAS

À presença de poluentes persistentes, bioacumulativos e tóxicos no meio ambiente vem causando efeitos prejudiciais crescentes nos ecossistemas e na saúde pública. As principais fontes de poluição dos recursos hídricos são os lançamentos de efluentes domésticos e industriais sem a remoção dos contaminantes presentes (YADAV *et al.*, 2019).

Uma das substâncias poluentes presentes em águas residuárias e efluentes de variados setores industriais é o *p*-nitrofenol ($C_6H_5NO_3$) também conhecido como 4-Hidroxinitrobenzeno ou 4-Nitrofenol. Mesmo em concentrações inferiores às letais pode provocar danos à biota em ambientes terrestres, aéreos ou aquáticos (ZHANG *et al.*, 2018).

A temperatura ambiente, o *p*-nitrofenol é um sólido amarelo moderadamente solúvel em água e sua solução aquosa também possui coloração amarela. A Tabela 1 apresenta mais algumas características do *p*-nitrofenol. Esse composto é de geração antrópica e não está naturalmente presente no meio ambiente (XIONG *et al.*, 2019).

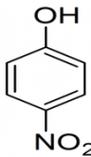
A entrada de nitrofenóis no ambiente ocorre, principalmente, através de volumes líquidos de aplicação de pesticidas contendo nitrofenol em lavouras e lançamento de efluentes industriais (PIGNATI *et al.*, 2017).

Estudos relatam que a presença de *p*-nitrofenol em solos e águas está diretamente associada à decomposição direta ou intermediária de vários pesticidas

organofosforados como: fenitrotiona (um inseticida utilizado em soja), metil-paration e etil-paration (tiofosfatos pesticidas) (LIMA, 2016).

No Brasil, o metil-paration e etil-paration são utilizados para o controle de uma grande variedade de insetos em várias culturas, tais como algodão, milho, soja, cana de açúcar e cítricos, entre outros. Segundo alguns fabricantes, são os únicos produtos recomendados oficialmente para o controle do inseto da “broca” (*Eutinobothrus brasiliensis*) sendo, por isso, extensivamente usado na agricultura brasileira (PIGNATI *et al.*, 2017).

Tabela 1 – Características químicas e físico-químicas do *p*-nitrofenol

Parâmetro	Valores/Especificação
Fórmula molecular	$C_6H_5NO_3$
Estrutura química	
Peso molecular	139,11 (g. mol ⁻¹)
Ponto de fusão	114 °C
Ponto de ebulição	279 °C
Solubilidade em água (25°C)	Moderadamente solúvel 16 g.L ⁻¹
Raio molecular	0,31 Å
Área superficial	m ² /molécula
pKa	7,15
Odor	Sensível ao olfato à ppm

Fonte: LIMA, 2016; MERK, 2018

3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES / REMOÇÃO DE P-NITROFENOL

Os efluentes de processo são usualmente definidos como qualquer fluido líquido ou vapor condensado que tenha entrado em contato com substâncias poluente presentes no próprio processo. Águas residuárias de indústrias e refinarias de derivados do petróleo, por exemplo, representam uma fonte básica de emissões e despejos. Além das águas residuais provenientes dos processos e operações unitárias principais, a geração de efluentes líquidos nas unidades industriais geralmente pode ser categorizada da seguinte forma (ESQUERRE *et al.*, 2018):

- a) águas residuárias contendo matéria-prima principal.
- b) águas residuárias com presença de subprodutos produzidos durante as reações dos processos produtivos.
- c) águas residuárias provenientes de pontos de transbordamento, fugas por gotejamentos e lavagem de reatores.
- d) águas provenientes de torres de resfriamento, da condensação de vapor, de água e de lavagens em geral.
- e) provenientes de águas pluviais que arrastam poluentes presentes em solos contaminados.

Nos corpos d'água, a presença de quantidades mínimas de fenóis (0,050 - 0,1 mg.L⁻¹), ao combinar-se com outros elementos como o cloro, utilizado para desinfecção da água potável é capaz de conferir um odor e sabor desagradável (PENG *et al.*, 2018). Por este motivo, fenóis como o pentaclorofenol e 2,4,6 - triclorofenol constituem padrão de potabilidade de acordo com a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde com valores máximos permitidos de 9 µg.L⁻¹ e 0,2 mg.L⁻¹ respectivamente (BRASIL, 2004).

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 357/2005 do Ministério do Meio Ambiente que classifica os corpos de água, determina que para as classes de rio 1 e 2 o limite máximo de concentração de fenóis totais é de 0,003 mg.L⁻¹ em C₆H₅OH (BRASIL, 2005). Já a Resolução CONAMA 430/2011, os efluentes de qualquer fonte poluidora, como por exemplo, os despejos industriais, somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições de 0,5 mg.L⁻¹ de fenóis totais, o que remete ainda mais o interesse no avanço dos processos para remoção de *p*-nitrofenol (BRASIL, 2011).

Por todos malefícios citados anteriormente, pela legislação, e afim de mitigar os impactos ambientais causados pelo descarte de efluentes contendo *p*-nitrofenol nos corpos receptores, faz-se necessário encaminhar esses efluentes para o devido processo de tratamento antes de serem lançados no meio ambiente (PENG *et al.*, 2018).

Diversos métodos são aplicados para a remoção dos nitrofenóis, incluindo tratamento eletroquímico, degradação microbiana, processos oxidativos avançados, oxidação química e adsorção (GUO *et al.*, 2016).

Entre essas técnicas, a adsorção possui vantagens como fácil operação e requisitos simples de projeto (WANG *et al.*, 2018).

Para a implementação dos processos adsorptivos em escala industrial, o material adsorvente mais amplamente utilizado é o carvão ativado comercial em pó. É usado no tratamento de águas residuais devido a sua alta capacidade de adsorção e design simplista. Entretanto seu valor comercial ainda é custoso e uma das suas fontes de obtenção ainda é o extrativismo mineral (ZHENG *et al.*, 2017). O desenvolvimento de adsorventes ou carvões ativados provenientes de subprodutos agroindustriais pode ser uma alternativa para baratear o custo do carvão utilizado e agregar valor aos subprodutos da agroindústria (HOPPEN, 2017).

Os processos adsorptivos se destacam como método alternativo apresentando-se como solução no tratamento de efluentes líquidos, apresentando como principais vantagens menor tempo de processamento e poucas variáveis a serem controladas comparando-se com os métodos convencionais (ENNIYA *et al.*, 2018).

3.3 CARVÃO ATIVADO

Carvão ativado é um material com alta porosidade e com capacidade de coletar de forma seletiva, gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros, apresentando poder de remoção de contaminantes, clarificação, desodorização e purificação de fluidos líquidos ou gasosos (BENMAHDI *et al.*, 2019).

São fabricados, principalmente, por materiais carbonáceos de origem mineral ou vegetal que, através da pirólise a centenas de graus centígrados sofrem reações químicas, volatilização e remoção de produtos moleculares enquanto o material carbonáceo residual sofre um processo de ativação. (MALDONADO *et al.*, 2016).

Podem ser usados como materiais precursores para a preparação de carvão ativado: petróleo, coque, carvão mineral, materiais betuminosos, plástico, pneus, madeira, subprodutos agroindustriais entre outros materiais orgânicos ricos em carbono (TORRELLAS et al., 2017).

Os grupos químicos de superfície presentes nos materiais precursores mais importantes são os que possuem ligações químicas ou interações carbono-oxigênio (carbonilas, carboxilas, entre outros) uma vez que a presença de tais grupos influenciam características como polaridade, acidez, reatividade catalítica, elétrica e química dos carvões resultantes (LINHARES et al., 2016).

A seleção do material também é baseada na facilidade de ativação, disponibilidade, custo e no tempo de degradação ao armazenar o carvão preparado (SURESH et al., 2013).

Com relação à ativação, os processos mais comuns são a ativação física e a ativação química. A ativação física envolve duas etapas: (i) carbonização e (ii) gaseificação de controle usando uma corrente de gás (O_2 , CO_2 , H_2O) a altas temperaturas. No processo de ativação química, a matéria-prima é impregnada por um agente químico como por exemplo ácidos e bases (H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_3BO_3 , KOH , $NaOH$, entre outros) (ENNIYA et al., 2018).

A ativação química usando, por exemplo, soluções de ácido fosfórico à temperaturas moderadas gera, em alguns materiais lignocelulósticos, reações de desidratação na estrutura carbonácea, clivagem de ligações, catalisada por ácidos biopoliméricos presentes nos precursores lignocelulósticos com formação de pontes de polifosfato que os fragmentos de biopolímeros reticulam e o material carbonáceo desenvolve grupos funcionais oxigenados, que têm papel importante na capacidade de adsorção de compostos polares. A inclusão de grupos de fosfato em ponte impulsiona um processo de intumescimento que, após a remoção do ácido, deixa a matriz em um estado expandido com uma estrutura porosa acessível. que confere ao carvão boa porosidade e alta área superficial com um grau equilibrado de porcentagens de micro e mesoporos, úteis para uma ampla gama de aplicações como adsorvente (MAIA et al., 2010).

A porosidade é caracterizada pela distribuição dos microcristais presentes no carvão, e quando esta é elevada, há aumento de sua área de contato (RUTHVEN, 1984). Sendo assim, a distribuição do tamanho de poros é um aspecto importante e os carvões ativados podem ser classificados como microporosos, mesoporosos e

macroporosos. São produzidos, principalmente, carvões ativados microporosos e mesoporosos, sendo a maioria dos carvões ativados fabricados são microporosos (TORRELLAS et al., 2017). A Tabela 2 relaciona a porosidade e algumas características físicas dos carvões ativados.

Tabela 2 – Propriedades físicas do carvão de acordo com a porosidade

Caracterização	Microporos	Mesoporos	Macroporos
Diâmetro (Å)	<20	20-500	>500
Volume de poro (cm ³ /g)	0,15-0,5	0,02- 0,1	0,2-0,5
Área superficial (m ² /g)	100-1000	10-100	0,5 - 2
(Massa específica da partícula 0,6 a 0,8 (g/cm ³); porosidade 0,4 a 0,6)			

(RUTHVEN, 1984)

Os microporosos tem maior eficiência para remoção de poluentes gasosos e os mesoporosos bastante utilizados para remoção de contaminantes em fase líquida, para facilitar o acesso das moléculas do adsorbato para o interior da partícula. Além da distribuição do tamanho de poros, as análises qualitativas e quantitativas de grupos funcionais expostos na superfície externa também são fatores relevantes na avaliação da capacidade de adsorção. É observado que os tamanhos de poros que fornecem a maior capacidade de adsorção, correlacionam-se com as dimensões das moléculas do adsorbato: a adsorção de moléculas contaminantes menores se relaciona com o volume de microporoso e a adsorção de moléculas maiores está relacionada mais diretamente com o volume de meso e macroporos (KRUPPA e CANNON, 1996).

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é considerada um fenômeno de superfície no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gás, concentram-se ou aderem-se sobre uma superfície sólida em um tempo finito, devido à afinidade entre as moléculas da superfície do adsorvente e do adsorbato (TORRELLAS et al., 2017).

O fenômeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. São duas as fases entre as quais os constituintes se

distribuem diferentemente, existindo, então, uma tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície da outra (ZHAN, 2016).

No caso da adsorção em meio líquido, por exemplo, este fenômeno de superfície deve-se às interações entre o adsorvente, o solvente e o adsorvato.

A afinidade existente entre o adsorvente e o adsorvato cria forças de interação que normalmente controlam o processo de adsorção tendo, então, papel muito significativo (PENG, 2018).

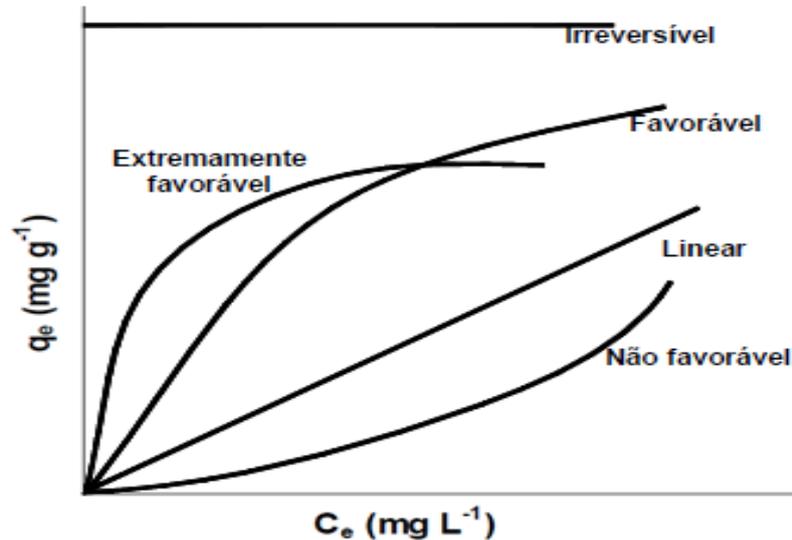
Além da natureza do adsorvente e da natureza do adsorvato, a adsorção depende de fatores relacionados com as condições operatórias do processo, como por exemplo, temperatura, natureza e concentração do adsorvato, natureza do adsorvente e seu estado de agregação, pH, tamanho de partícula, tempo de contato e velocidade de agitação (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

A magnitude da adsorção pode expressa pela capacidade adsortiva “ q ” em (mg.g^{-1}) que mensura a quantidade de adsorvato (geralmente em miligrama) que é adsorvida por grama de material adsorvente (WANG *et al.*, 2018).

Para um processo de adsorção eficiente deve-se levar em conta a escolha do adsorvente, que deve apresentar seletividade, alta capacidade adsortiva e longevidade. De preferência, este deve também estar disponível em grandes quantidades e a um baixo custo (ROCHA *et al.*, 2012).

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através de isotermas. Para isto, podem ser utilizados procedimentos experimentais considerados simples, necessitando, basicamente, que a solução contendo o componente a ser adsorvido entre em contato com diferentes massas de adsorvente até que o sistema atinja o equilíbrio de adsorção (XIONG, 2019). Uma vez que o equilíbrio é atingido pode-se obter a concentração do adsorvato no equilíbrio ($C_e \text{ mg.L}^{-1}$) e a quantidade de material adsorvido por grama de adsorvente (q em mg.g^{-1}) (BAHDOD *et al.*, 2009). Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (ZHENG, 2017). Algumas formas mais comuns para as isotermas de adsorção estão apresentadas na Figura 1.

Figura 1 – Tipos de Isotermas de Adsorção



Fonte: FERREIRA, 2011

Dentre as diferentes formas de isotermas de adsorção apresentadas na Figura 1, a forma côncava é dita não favorável, pois mesmo para grandes concentrações de adsorvato na solução em equilíbrio existem quantidades muito baixas de adsorvato presentes no material adsorvente. A Isoterma irreversível evidencia que a quantidade adsorvida é independente da concentração de adsorvato. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Já as isotermas convexas são ditas favoráveis, pois a capacidade de adsorção aumenta rapidamente com a concentração C_e e grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto sendo possível obter a capacidade máxima de sorção usando modelos matemáticos (TONUCCI, 2014).

3.4.1 Modelos Cinéticos

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção tais como: adsorção química, controle da difusão, transferência de massa, entre outros. Alguns dos modelos empregados com

maior frequência são os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Modelo de pseudo-primeira ordem - Uma análise simples da cinética de adsorção é realizada pela equação de Lagergren (1898), de pseudo-primeira ordem baseada na capacidade adsorptiva dos sólidos é dada pela Equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

sendo K_1 a constante da taxa de adsorção de pseudo- primeira ordem (min^{-1}), e q_e e q_t são as capacidades adsorptivas, ou seja, as quantidades de adsorvato em mg, adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente. Após a integração da Equação 1 e aplicando condições de contorno: $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_t, t = t$ obtém-se a Equação 2 que é a linearização da equação de pseudo-primeira ordem.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_1) - \frac{K_1 \cdot t}{2,303} \quad (2)$$

O valor de K_1 e de q_1 podem ser determinados através do gráfico de $\text{Log}(q_e - q_t)$ versus t (RIGUETO *et al.*, 2019).

Modelo de pseudo-segunda ordem - O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

onde K_2 é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Similarmente a Equação 2, integrando a Equação 3 obtém-se a Equação 4.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = 1 + \frac{K_2 \cdot t}{q_2} \quad (4)$$

Linearizando a Equação 4, tem-se a Equação 5.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_2^2} + \frac{t}{q_2} \quad (5)$$

Os valores de q_2 e K_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (PESSÔA, 2019).

A constante K_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) para $t \rightarrow 0$, como segue na Equação (6):

$$h = K_2 q_2^2 \quad (6)$$

Modelo de Difusão Intrapartícula – Para um determinado sistema, a etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (KEITH *et al.*, 2004). Neste caso, uma equação simplificada (Equação 7) pode expressar a adsorção.

$$q_t = K_{DI} \cdot t^{1/2} \quad (7)$$

A Equação (7) considera um transporte difusivo, e a fórmula linearizada é utilizada para calcular o parâmetro da constante da velocidade para difusão dentro da partícula (K_{DI}), dado em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{min}^{1/2})^{-1}$. Em todos os casos, a boa qualidade das retas obtidas é dada pelo coeficiente de correlação R^2 (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida por linearização da curva $q_t = K_{DI} \cdot t^{1/2}$. Tais gráficos podem apresentar uma multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorvato na solução (CHEN *et al.*, 2017).

3.4.2 Equilíbrio e Isotermas de adsorção

Vários modelos têm sido propostos para avaliar as isotermas de adsorção de solutos em uma fase líquida sobre uma superfície sólida. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados, devido a sua simplicidade e o seu bom ajuste aos dados experimentais (RIGUETO, 2019).

Para o modelo de isotermas de equilíbrio de Langmuir, considera-se que a adsorção ocorre mediante formação de uma monocamada na superfície do adsorvente, podendo as moléculas do adsorvato ser adsorvidas até o completo preenchimento dos sítios adsortivos disponíveis no adsorvente (PESSÔA, 2019).

O modelo da Isoterma de Langmuir é representado pela Equações 8:

$$\text{Equação de Langmuir} \quad q_e = \frac{q_{max} \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (8)$$

sendo: q_{max} = parâmetro de Langmuir que representa a capacidade máxima de captação do sorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e K = constante de adsorção de equilíbrio, que expressa à afinidade entre o adsorvente e adsorvato ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$).

A isoterma de Freundlich baseia-se na sorção sobre uma superfície heterogênea e assume a existência de uma estrutura em multicamadas, prevendo uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (SHAN *et al.*, 2016).

O modelo da isoterma de Freundlich é um modelo de sorção não linear, conforme é observado na Equação 9.

$$\text{Equação de Freundlich} \quad q_e = K(C_e)^n \quad (9)$$

sendo que, K e n são constantes experimentais, K indica a capacidade da adsorção do adsorvente e n indica o efeito da concentração na capacidade da adsorção e representa a intensidade da adsorção. Para o valor da constante “n”, o modelo de Freundlich é aplicável quando a constante apresenta valores entre 1 e 10 (WANG *et al.*, 2018).

3.5 DESSORÇÃO

Os principais objetivos da dessorção são recuperar o adsorvato e restaurar o adsorvente, a recuperação do adsorvato também pode ser considerada uma possibilidade para a restauração da capacidade adsorvativa do adsorvente (HUONG *et al.*, 2016).

A taxa de recuperação durante os processos de dessorção pode ser influenciada por alguns fatores, tais como, aumento da temperatura, concentração (adsorvato e solução/fluido regenerante), pH e tipo de adsorção (quimissorção ou fisiossorção) (HOPPEN, 2017).

O estudo dos processos de dessorção tem considerável relevância pois, dessorções eficientes podem, inclusive, proporcionar diminuição da necessidade de disposição final do carvão ativado saturado com contaminante, possibilitando seu reuso nos processos de tratamento e conseqüentemente diminuindo os custos de processo (KYZAS E KOSTOGLU, 2014).

De modo geral, de acordo com as características dos materiais envolvidos no processo, a dessorção pode ser desenvolvida química, eletroquímica ou termicamente, ou ainda por oxidação, ultrassom ou por irradiação de micro-ondas (CARVALHO, 2013).

3.6 SUBPRODUTOS DA AGROINDÚSTRIA: CAROÇO DE PÊSSEGO (*Prunus pérsica*) E COROA DE ABACAXI (*Ananas comosus*)

3.6.1 Pêssego

O pêssego (*Prunus pérsica*) é originário da China, embora antes do século XIX muitos acreditassem ser proveniente da Pérsia daí o nome científico. Consumido e desejado no mundo inteiro sua polpa é usada industrialmente na produção de sucos, geleias, doces, bolos, compotas, entre outros (TEIXEIRA, 2019).

É possível produzir pêssegos nos cinco continentes do globo, mas a grande concentração da oferta ocorre na Ásia, que concentra 49% da produção mundial. O segundo continente com destaque na produção é o europeu, que participa com 27% da oferta mundial, principalmente na Espanha e Grécia. Na América do Norte a

maior parte da produção é oriunda do norte dos Estados Unidos. Na América do Sul, os maiores produtores são Chile, Argentina e Brasil (MADAIL, 2019).

No Brasil, a concentração da produção de pêssegos ocorre nas regiões Sudeste e Sul, onde as condições naturais, sobretudo o clima mais temperado, favorecem a exploração comercial. Destaque para os estados Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná que, juntos, produzem aproximadamente 73% da oferta nacional. Na região Sudeste também é possível produzir pêssegos nos estados de Minas Gerais, Espírito Santo, Rio de Janeiro e São Paulo. A contribuição da região Sudeste para a produção nacional, é de 26% (MADAIL, 2019).

Cada pessegueiro produzir cerca de 60 quilos da fruta. Para o pêssego ser considerado bom para o consumo, o fruto precisa de 150 a 250 horas de frio (abaixo de 10°C) durante o crescimento. O período de colheita normalmente dura de setembro a janeiro (CARVALHO *et al.*, 2018).

Em relação à produção anual brasileira, a Tabela 3 apresenta alguns dados acerca dos, expressivos, mais de 17.000 hectares plantados e mais de 200 milhões de toneladas produzidas (KIST *et al.*, 2018).

Tabela 3 – Dados referentes à produção de pêssego no Brasil

Produção de Pêssego no Brasil - 2017	
Área Colhida (ha)	17.436
Volume de Produção (T)	216.241
Exportação Fruta (kg)	2.861.005
Rendimento R\$	250.000.000

Fonte: (KIST *et al.*, 2018)

3.6.2 Abacaxi

O abacaxi (*Ananas comosus*) é um fruto composto, constituído por 100 a 200 frutinhos do tipo baga, sendo, provavelmente, originário do Brasil, Paraguai e

nordeste da Argentina. A polpa apresenta cor branca, amarela ou laranja-avermelhada com alto valor dietético, energético e possuidor de boas quantidades das vitaminas A, B1 e C. O peso depende da variedade, mas geralmente encontra-se entre 1 e 2,5kg (EMBRAPA, 2017). A Figura 5 exemplifica o abacaxi da colheita ao uso na indústria.

Os principais produtos da industrialização do abacaxi são a fruta em calda (fatias ou pedaços) e suco pasteurizado (concentrado ou não), seguido pela produção de doces, bolos, compotas e geleias. Além dos produtos tradicionais industrializados do abacaxi, alguns estudos mostram a viabilidade de se produzir álcool de uso farmacêutico, vinhos, ácido cítrico, vinagre e amido comercial (SEBRAE, 2019).

Os resíduos provenientes do uso industrial do abacaxi são utilizados, basicamente, na alimentação animal (SEBRAE, 2019).

Alguns dados de produção do abacaxi são apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 – Dados referentes à produção anual de abacaxi no Brasil

Produção de abacaxi no Brasil - 2017	
Área Colhida (ha)	70.259
Volume de Produção (T)	1.704.403
Exportação Fruta (kg)	4.049.522
Exportação Suco (kg)	7.489.088
Rendimento R\$	750.000,000

Fonte: (CARVALHO *et al*, 2018)

De acordo com a Tabela 4, mais de 70 mil hectares de área colhida, para uma produção anual maior que 1,7 milhões de toneladas. O Brasil é o segundo lugar em nível mundial de produção desta cultura. O abacaxi é produzido em quase todos os estados brasileiros sendo umas das frutas mais produzidas no país. As regiões com maior produção de abacaxi são o Nordeste e o Norte, com 40% e 25%. (CARVALHO, 2018).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este item do trabalho irá descrever os materiais e equipamentos que foram necessários à realização dos experimentos, bem como os métodos empregados, tendo em vista, a remoção de *p*-nitrofenol de soluções líquidas (efluentes sintéticos) por processos adsorptivos utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais como adsorvente.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Adsorvato (*p*-nitrofenol)

As soluções de *p*-nitrofenol (efluente sintético) foram preparadas a partir de seu sal a 99,9% de pureza e as quantificações foram feitas antes e após o contato com os adsorventes. Nos trabalhos realizados, todos os reagentes utilizados para ativação química, ajuste de pH e realização dos ensaios adsorptivos foram de grau analítico.

4.1.2 Adsorventes

Os carvões ativados foram produzidos a partir de materiais considerados subprodutos da agroindústria: caroço de pêssigo (*prunus persica*) e coroa de abacaxi (*ananas comosus*).

4.1.3 Equipamentos

- Estufa de secagem. Marca: SOLAB Modelo: SL-100
- Moinho de Facas Tipo Willye. Marca: Fortinox Modelo: Star FT-50
- Moinho de Martelos. Marca: Fortinox Modelo: Star FT-53
- Mufla. Marca: Jung Modelo: LF-421301
- Conjunto de peneiras de Teyler com malhas de 0,6; 0,8 e 1,0 mm. Marca: A Bronzinox
- Balança analítica. Marca: Shimadzu Modelo: AUY220
- Balança semi-analítica. Marca: Marte Modelo: BL3200H
- pHmetro. Marca: MS TecnoPON Modelo: mPa - 210

- Mesa Agitadora tipo Shaker com controle de temperatura. Marca: Solab Modelo: SL - 223
- Espectrofotômetro UV- Visível. Marca: NOVA Instruments Modelo: Nova 1600UV

4.1.4 Reagentes

- Ácido clorídrico (HCl) 37,0%
- Ácido Fosfórico (H₃PO₄) 85%
- Bicarbonato de Sódio (NaHCO₃) 98,0%
- Carbonato de sódio (Na₂CO₃) 99,0%
- Hidróxido de sódio (NaOH) 99,0%
- p-nitrofenol (C₆H₅NO₃) 99,9%

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Produção dos carvões ativados

Além de subprodutos da agroindústria, as caroços de pêssego e coroa de abacaxi são encontrada nas cidades e centros urbanos como resíduos pós-consumo humano ou como resíduos resultantes da falta de logística de abastecimento e desperdícios da não-comercialização da parte nobre das frutas em tempo hábil de consumo pleno (FELIX *et al.*, 2017). A Figura 2 apresenta o fluxograma da sequência de produção do carvão ativado produzido a partir de caroço de pêssego desde a etapa de coleta do material. No caso da coroa de abacaxi, foi realizado procedimento análogo.

Figura 2 - Fluxograma de produção do carvão ativado proveniente de subprodutos agroindustriais



Fonte: Arquivo pessoal

Separou-se a polpa da caroço (no caso do pêssego) e a coroa do abacaxi do restante do fruto. Posteriormente foram secos em estufa a 105 °C por 24 horas. As caroços de pêssego foram trituradas em moinho de martelo, para quebra inicial do endocarpo seguido de trituração em moinho de facas, já a coroa de abacaxi foi triturada diretamente e unicamente no moinho de facas.

Os subprodutos agroindustriais triturados foram colocados em capsula de porcelana, adicionou-se ácido fosfórico (H_3PO_4) a 85% na proporção 2:1 (p/v) (massa do adsorvente em g/ volume de H_3PO_4 em mL), misturou-se, com auxílio de um bastão de vidro, por aproximadamente 3 minutos em temperatura ambiente (25 °C \pm 2 °C), em seguida cada mistura foi disposta em materiais refratários e levada ao forno mufla para carbonização/ativação química. Os tempos de carbonização foram de 75 minutos (Adaptado de CLARK, 2010 e ENNIYA; *et al.*, 2018).

Após a carbonização/ativação química, ao atingir a temperatura ambiente, o carvão ativado obtido foi lavado com solução de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) 1% para remover ácido ou matérias orgânicas e minerais residuais até a solução de lavagem atingir pH 6, em seguida foi lavado com água destilada para remover possíveis excessos de compostos da etapa de ativação química.

Após lavagem, o carvão foi seco em estufa à 105 °C por 24 horas, peneirado e classificado numa série de peneiras, separados em três tamanhos de partículas com granulometrias próximas das quais os carvões possuíam após serem retirados da estufa. As três granulometrias (< 0,6 mm; 0,6 a 0,8 mm e 0,8 a 1,0 mm), associadas as três diferentes temperaturas de calcinação (350 °C; 450 °C e 550 °C), propiciaram 10 tipos de carvões ativados para uso no planejamento fatorial a fim de verificar a influência de características de produção de carvão na eficiência da adsorção.

A Figura 3 apresenta os carvões ativados produzidos e prontos para serem utilizados nos processos adsortivos.

Figura 3 - Carvões Ativados Produzidos: caroço de pêssigo e coroa de abacaxi



Fonte: Arquivo pessoal

4.2.2 Rendimentos da Produção de Carvão

Para fins de análise de viabilidade e rendimentos da produção dos carvões ativados propostos, foi calculado o rendimento ou a relação entre as massas iniciais de subproduto agroindustrial e a massa final de carvão produzido resultante.

Os procedimentos apresentados foram realizados para os carvões com os melhores parâmetros obtidos após a realização da etapa de planejamento fatorial (secções 5.4.1 e 5.4.2).

Foram realizados os cálculos de rendimento por etapa de produção e o rendimento final do processo produtivo dos carvões estudados.

RENDIMENTOS POR ETAPA DE PRODUÇÃO

- SECAGEM

Posteriormente à segregação polpa-caroço de pêssigo ou polpa-coroa do abacaxi, calculou-se a porcentagem de massa sólida resultante após a secagem a 105 °C conforme a Equação 10.

$$R_S = \frac{M_f}{M_i} \cdot 100\% \quad (10)$$

onde R_S é o rendimento de massa seca do material precursor do carvão (%); M_f é a massa final após a secagem/desidratação (g) ; M_i é a massa inicial (massa inicial de caroço de pêssigo ou coroa de abacaxi em g).

- ATIVACAO QUÍMICA

O rendimento mássico após á ativação química foi calculado através da porcentagem de massa sólida resultante (substrato após ativação química). Calculou-se a relação entre a massa de carvão produzida após a ativação química e a massa inicial da mistura caroço de pêssigo ou coroa de abacaxi + ácido fosfórico (H_3PO_4) conforme Equação 11.

$$R_{AQ} = \frac{M_{AQ.f}}{M_{AQ.i}} \cdot 100\% \quad (11)$$

onde R_{AQ} é o rendimento mássico do material após a etapa de ativação química (%); $M_{AQ.f}$ é a massa final após a ativação química (g) ; $M_{AQ.i}$ é a massa inicial (Massa da mistura Caroço de pêssigo ou Coroa de Abacaxi + Ácido Fosfórico (H_3PO_4) em g).

- LAVAGEM

Para a massa de carvão ativado após a lavagem/neutralização do carvão produzido, calculou-se a porcentagem de carvão resultante através da relação entre a massa do carvão antes e após a lavagem do mesmo conforme Equação 12.

$$R_L = \frac{M_{L.f}}{M_{L.i}} \cdot 100\% \quad (12)$$

onde R_L é o rendimento após a etapa de lavagem/neutralização do carvão produzido (%); $M_{L.f}$ é a massa final após a lavagem/neutralização (g); $M_{L.i}$ é a massa inicial antes da lavagem/neutralização (g).

RENDIMENTO FINAL

O rendimento final do balanço de massa da produção do carvão ativado foi calculado através do quociente entre a massa final do carvão ativado após as etapas de produção (secagem, ativação química e lavagem/neutralização) e a massa bruta inicial do subproduto agroindustrial de acordo com a Equação 13.

$$R_{Final} = \frac{M_{Final}}{M_{Inicial}} \cdot 100\% \quad (13)$$

onde o R_{Final} é o rendimento final da produção do carvão ativado (%); M_{Final} é a massa final do carvão ativado após todas as etapas de produção (g); $M_{Inicial}$ é a massa inicial do subproduto agroindustrial (caroço de pêssego ou coroa de abacaxi recém separada da polpa, em g).

4.2.3 Caracterizações dos carvões ativados produzidos

A caracterização dos adsorventes foi realizada a partir dos seguintes ensaios: Método titulométrico de Boehm para determinação dos grupos químicos dominantes na superfície do carvão; Adsorção B.E.T (Método de Brunauer, Emmett e Teller)

para estimar a área de superficial dos adsorventes, Método BJH (Barret, Joyner e Halenda) que fornece a distribuição de tamanho de poros Porosidade do Material, - Volume Total de Poros (VTP) que fornece o Volume Total de Poro e a MEV Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM) para a obtenção de as micrografias com informações estruturais e químicas das amostras dos carvões.

Os procedimentos de caracterização apresentados foram realizados para os carvões com os melhores parâmetros obtidos após a realização da etapa de planejamento fatorial (secções 5.4.1 e 5.4.2), possuindo os parâmetros: Granulometria (G)<0,6 mm, Temperatura de Calcinação (TC) igual à 550°C.

4.2.3.1 Caracterização Química

- Análise Pontual: Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A realização da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi feita no Parque Tecnológico da Universidade de Passo Fundo (UPF) em Passo Fundo-RS, forneceu importante relatório acerca da análise pontual, contendo porcentagens de elementos químicos contidos principalmente na superfície dos carvões. A metodologia foi baseada na emissão dispersiva de raios-X (EDS) no equipamento que fornece a composição química de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de considerável variedade de elementos químicos presentes.

- Método titulométrico de Boehm

Os grupos funcionais predominantes na superfície dos carvões foram determinados através do Método Titulométrico de Boehm, onde foram colocadas 10 g de amostra de carvão ativado produzido em contato com 50 mL as seguintes soluções nas concentrações de 0,1 N: NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ e HCl. Os frascos foram selados e agitados em mesa agitadora por 24 horas. Após este período, uma alíquota de 10 mL foi retirada e filtrada com posterior titulação do excesso de base ou ácido com HCl (0,1 N) ou NaOH (0,1 N), respectivamente. O número de grupos ácidos foi determinado, usando a consideração de que NaOH neutraliza grupos

carboxilas, lactonas e fenólicos; Na_2CO_3 neutraliza grupos carboxílicos e lactonas; e NaHCO_3 neutraliza somente os grupos carboxílicos. O número de sítios básicos foi calculado considerando-se a quantidade de HCl que reagiu com o carvão. Testes em branco, sem os adsorventes, também foram realizados. Os resultados foram expressos em mEq g^{-1} (miliequivalente por grama) (BOEHM, 2002).

A quantidade de cada grupo ácido (mEq g^{-1}) foi determinada a partir da diferença do volume de solução gasta de NaOH, na titulação da amostra e na titulação do branco. A quantidade de grupos carboxílicos foi determinada por meio da titulação da alíquota de Na_2CO_3 . A quantidade de grupos lactônicos foi determinada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrados no resultado da titulação de Na_2CO_3 e NaHCO_3 . A quantidade de grupos fenólicos foi calculada por meio da diferença dos grupos encontrados na titulação de NaOH e NaHCO_3 (BOEHM, 2002). Todas as análises foram realizadas em duplicata e a Equação 14 foi utilizada para os cálculos.

$$\text{mEq} = \frac{N_b \cdot V_t \cdot (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad (14)$$

Sendo V_t o Volume total da solução (HCL, NaOH, Na_2CO_3 ou NaHCO_3 em mL), N_b é a Normalidade da base (concentração da solução de NaOH em mEq L^{-1}), V_{am} é o volume de NaOH gasto na titulação da amostra e V_b o volume gasto na titulação do branco (mL) e V_{al} é o volume da alíquota do filtrado (mL).

Na Equação 14, dependendo da natureza da titulação troca-se o N_b (Normalidade da base) por N_a (Normalidade de ácido).

4.2.3.2 Caracterização textural

- Área Superficial: Método B.E.T. - Brunauer, Emmett e Teller

Foram calculadas as áreas superficiais dos carvões em estudo utilizando o método de isoterma de adsorção B.E.T.. Criado em 1938, por Brunauer, Emmett e Teller, o método é baseado na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de nitrogênio necessário, para formar uma camada

monomolecular sobre o material adsorvido. A equação de B.E.T. foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, obtém-se o volume da monocamada, através do volume de gás adsorvido, a uma determinada pressão. A relação linear só é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorvato, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05- 0,35. O valor máximo dessa faixa determina o ponto onde começa a formação de camadas múltiplas (COUTINHO *et al*, 2001 e SUZUKI, 1990).

**- Porosidade, Volume Total do Poro e Distribuição de Raio de poro:
Método B.J.H. Barret, Joyner e Halenda**

Segundo Claudino (2003), Barret, Joyner e Halenda, em 1951, propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição de tamanho de poros. O método assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido, com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção, como ao de dessorção, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação. Com a utilização desse método é possível obter algumas medidas físicas e texturais como porosidade do material, volume total de poro, distribuição de poro e tamanho do poro.

Os testes de B.E.T. e BJH foram realizados no Laboratório de Valoração de Resíduos do Instituto de Engenharia e Tecnologia da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC em Criciúma-SC. Na determinação do volume e distribuição de mesoporos e microporos, a técnica usada foi a de adsorção e dessorção de gases (N_2 a 77K). Para carvões ativados, esta técnica é a mais utilizada para determinação dos parâmetros em questão (COUTINHO *et al.*, 2001).

4.2.3.3 Caracterização morfológica

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos carvões produzidos foi obtida através das micrografias fornecidas pelo método MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura com aumentos de 20 à 2000 μm , que gera imagens aumentadas de 400 a 5000 vezes.

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM) é um equipamento que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) – imagem de elétrons retroespalhados – ou nesta interação a amostra emite o elétron produzindo a chama imagem de ES (elétrons secundários).

4.2.4 Ensaios de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em sistema de batelada e ao término de cada ensaio as amostras foram filtradas. Os teores do *p*-nitrofenol foram quantificados antes e após a execução dos experimentos de adsorção através de Espectrômetro UV-Visível, no comprimento de onda de maior absorbância (400 nm). O limite de detecção do método foi de 0,2 mg.L⁻¹ e o de quantificação foi de 150 mg.L⁻¹. Realizaram-se ensaios em branco, seguindo-se o mesmo procedimento das amostras. (CHEN *et al.*, 2017)

Para realização de todos os ensaios foram utilizados erlenmeyer de 250 mL, tampados contendo 100 mL de solução de *p*-nitrofenol na concentração de 100 mg L⁻¹, esta concentração pode ser considerada uma concentração existente em efluente de processo na indústria (TORRELLAS *et al.*, 2017). Os ensaios foram realizados com auxílio de uma mesa agitadora com temperatura controlada.

A quantidade de *p*-nitrofenol adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (capacidade adsortiva q_e) foi calculada utilizando a Equação 15:

$$q_e = \frac{(C_o - C_f) \cdot V}{m} \quad (15)$$

em que: q_e é a quantidade de *p*-nitrofenol adsorvida dado em mg de adsorvato por grama de adsorvente; C_0 é a concentração inicial de *p*-nitrofenol (mg.L^{-1}); C_f é a concentração de *p*-nitrofenol no equilíbrio (mg.L^{-1}); V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente (g).

4.2.4.1 Testes Adsorptivos Preliminares

Antes da realização dos processos adsorptivos do planejamento fatorial e, afim de definir alguns valores de parâmetros utilizados no processo, foram realizados testes adsorptivos preliminares para verificar como o pH e o tempo de contato adsorvente-adsorvato (cinética) influenciam na resposta da capacidade adsorptiva (OLIVEIRA *et al.*, 2018) e, avaliar qual a massa ótima de adsorvente a ser utilizada nos processos levando em consideração as respostas de capacidade adsorptiva e porcentagem de remoção (estudo da concentração do adsorvente) (SALES, 2015).

Para estes ensaios adsorptivos preliminares foi utilizado o carvão calcinado à 450 °C com granulometria de 0,6 à 0,8 mm, velocidade de agitação de 75 rpm à temperatura de 20 °C (parâmetros centrais do Planejamento Fatorial descrito na secção 4.2.4.2).

Os resultados ótimos de pH, massa do adsorvente e tempo (cinética) obtidos para os parâmetros estudados nos testes adsorptivos preliminares foram usados posteriormente no planejamento fatorial.

- Estudo da influência do pH inicial da solução de *p*-nitrofenol na adsorção

O efeito do pH inicial da solução de *p*-nitrofenol foi avaliado através da realização dos experimentos de adsorção em soluções de *p*-nitrofenol na concentração de 100 mg.L^{-1} (HUONG *et al.*, 2016), nos níveis de pH 2 a 12 ajustados com soluções de ácido clorídrico (0,1 mol.L^{-1}) ou hidróxido de sódio (0,1 mol.L^{-1}).

Os experimentos foram realizados no tempo de 60 minutos e concentração de adsorvente de 1 g.L^{-1} (HUONG *et al.*, 2016). Para este estudo inicial foi utilizado o carvão calcinado à 450°C com granulometria de 0,6 à 0,8 mm, velocidade de

agitação de 75 rpm à temperatura de 20 °C (parâmetros centrais do Planejamento Fatorial descrito na secção 4.2.4.2).

- Estudo da concentração do adsorvente

Foi realizado o ensaio para avaliar a relação entre as concentrações de material adsorvente utilizadas, o percentual (%) de remoção e a capacidade adsortiva q .

Foram utilizadas concentrações de adsorvente iguais à 0,2 g; 0,6 g; 1,0 g; 1,4 g; 1,8 g; 2,2 g; 2,6 g por litro de solução.

O pH inicial utilizado foi o que apresentou melhor resultados na secção anterior (pH aproximadamente igual à 5,5). O tempo utilizado neste teste preliminar foi de 60 minutos (HUONG *et al.*, 2016). Para este estudo inicial foi utilizado o carvão calcinado à 450 °C com granulometria de 0,6 à 0,8 mm, velocidade de agitação de 75 rpm à temperatura de 20 °C (parâmetros centrais do Planejamento Fatorial descrito na secção 4.2.4.2).

A concentração inicial do *p*-nitrofenol foi de 100 mg.L⁻¹ (concentração encontrada em alguns efluentes de processo industrial antes do tratamento) (HUONG *et al.*, 2016).

Após construir as curvas da capacidade adsortiva e do percentual de remoção *versus* a concentração de adsorvente, o ponto de intersecção entre a curva da capacidade adsortiva e a curva do percentual de remoção de *p*-nitrofenol foi escolhido para realização dos respectivos planejamentos fatoriais 2⁴ (KELM *et al.*, 2018).

- Estudo Cinético inicial

Os tempos de contato entre cada adsorvente com as respectivas soluções foram de 0, 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 100, 115, 130, 145 minutos.

O pH inicial e a concentração de adsorvente utilizada foram justamente os que obtiveram melhores resultados nas secções anteriores (pH aproximadamente igual à 5,5 e concentração de carvão igual à 1 g.L⁻¹). Para este estudo inicial foi

utilizado o carvão calcinado à 450 °C com granulometria de 0,6 a 0,8 mm, velocidade de agitação de 75 rpm à temperatura de 20 °C (parâmetros centrais do Planejamento Fatorial descrito na secção 4.2.4.2).

A concentração inicial do *p*-nitrofenol foi de 100 mg.L⁻¹ (concentração encontrada em alguns efluentes de processo industrial antes do tratamento) (HUONG *et al.*, 2016).

Após cada tempo as amostras foram retiradas, filtradas e quantificadas. Posteriormente, de acordo com as concentrações finais resultantes de *p*-nitrofenol foi definido o tempo em que o sistema atinge o equilíbrio. Este tempo foi utilizado na realização dos experimentos do planejamento fatorial.

4.2.4.2 Planejamento fatorial

Planejamento fatorial foi utilizado para avaliar as influências das variáveis temperatura de calcinação, utilizada durante a produção do carvão ativado, granulometria do adsorvente, velocidade de agitação e temperatura de realização do experimento. O objetivo destes ensaios foi otimizar as adsorções e encontrar os melhores parâmetros do processo. A Tabela 5 apresenta os parâmetros estudados.

Tabela 5 – Níveis utilizados para o Planejamento Fatorial 2⁴ com ponto central em triplicata

VARIÁVEL	NÍVEIS		
	-1	0	1
Temperatura de Calcinação (°C) TC	350	450	550
Granulometria (mm) G	<0,6	0,6 a 0,8	0,8 a 1,0
Velocidade de Agitação (rpm) VA	0	75	150
Temperatura do Experimento (°C) TE	10	20	30

O planejamento fatorial utilizado para os dois tipos de carvão ativados produzidos a partir de subprodutos agroindustriais foi do tipo 2⁴ com ponto central

em triplicata, de forma a garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais, resultando em 19 ensaios realizados em ordem aleatória. A matriz do planejamento fatorial é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Matriz do Planejamento Fatorial 2^4 com ponto central em triplicata

Ensaio	G Granulometria (mm)	TC Temperatura de Calcinação (°C)	VA Velocidade de Agitação (RPM)	TE Temperatura do Experimento (°C)
1	(-1) <0,6	(-1) 350	(-) 0	(-) 10
2	(+1) 0,8 à 1,0	(-1) 350	(-) 0	(-) 10
3	(-1) <0,6	(+1) 550	(-) 0	(-) 10
4	(+1) 0,8 à 1,0	(+1) 550	(-1) 0	(-) 10
5	(-1) <0,6	(-1) 350	(+1) 150	(-) 10
6	(+1) 0,8 à 1,0	(-1) 350	(+1) 150	(-) 10
7	(-1) <0,6	(+1) 550	(+1) 150	(-) 10
8	(+1) 0,8 à 1,0	(+1) 550	(+1) 150	(-) 10
9	(-1) <0,6	(-1) 350	(-1) 0	(+) 30
10	(+1) 0,8 à 1,0	(-1) 350	(-1) 0	(+) 30
11	(-1) <0,6	(+1) 550	(-1) 0	(+) 30
12	(+1) 0,8 à 1,0	(+1) 550	(-1) 0	(+) 30
13	(-1) <0,6	(-1) 350	(+1) 150	(+) 30
14	(+1) 0,8 à 1,0	(-1) 350	(+1) 150	(+) 30
15	(-1) <0,6	(+1) 550	(+1) 150	(+) 30
16	(+1) 0,8 à 1,0	(+1) 550	(+) 150	(+) 30
17; 18; 19	(0) 0,6 à 0,8	(0) 450	(0) 75	(0) 20

Foi utilizada a concentração inicial do contaminante *p*-nitrofenol de 100 mg.L^{-1} (concentração encontrada em alguns efluentes de processo industrial antes do tratamento) (HUONG *et al.*, 2016). Para os experimentos do planejamento fatorial foram utilizados os níveis ótimos encontrados nos testes preliminares: pH aproximadamente igual a 5,5, concentração do adsorvente igual a $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo de 100 minutos.

Um trecho da execução experimental do planejamento fatorial é apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Sequência dos ensaios adsortivos durante a execução do planejamento fatorial



Fonte: Arquivo pessoal

Com os dados obtidos no planejamento fatorial foram realizados os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles com os seus respectivos erros padrão segundo Barros Neto, *et al.* (2007), com auxílio do programa Statistica 8.0.

4.2.4.3 Estudos Cinéticos

Realizou-se o estudo cinético dos processos adsortivos para concentrações iniciais do contaminante *p*-nitrofenol iguais 30, 60, 100 e 140 mg.L^{-1} . Para a realização dos experimentos foram utilizados os parâmetros ótimos estabelecidos nos testes preliminares (pH aproximadamente igual a 5,5 e concentração do adsorvente igual a $1,0 \text{ g.L}^{-1}$) e os melhores níveis encontrados pelos planejamentos fatoriais: Granulometria (G) $< 0,6 \text{ mm}$, Temperatura de Calcinação (TC) igual a 550°C , Velocidade de Agitação (VA) igual a 150 rpm, Temperatura do Experimento (TE)

igual a 30°C (no caso do carvão ativado proveniente de caroço de pêssigo) e 10°C (no caso do carvão proveniente de coroa de abacaxi). Os tempos de contato entre os adsorventes e as respectivas soluções do contaminante foram de 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 100, 115 e 130 minutos.

Posteriormente foram aplicados os tratamentos matemáticos para os modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e modelo de Difusão Intrapartícula com uso do software Statistica 8.0 e baseados nas equações do capítulo 3.4.1 deste trabalho.

4.2.4.4 Isotermas de adsorção

Foi realizada a construção das Isotermas de adsorção dos processos adsorptivos para a remoção de p-nitrofenol com os carvões ativados estudados. Os experimentos foram realizados com os parâmetros ótimos estabelecidos nos testes preliminares (pH aproximadamente igual a 5,5 e concentração do adsorvente igual a 1,0 g.L⁻¹) e os melhores níveis encontrados pelos planejamentos fatoriais: Granulometria (G)<0,6 mm, Temperatura de Calcinação (TC) igual a 550°C, Velocidade de Agitação (VA) igual a 150 rpm, Temperatura do Experimento (TE) igual a 30°C (no caso do carvão ativado proveniente de caroço de pêssigo) e 10°C (no caso do carvão proveniente de coroa de abacaxi). Foi utilizado o tempo de equilíbrio definido no estudo cinético (100 minutos) e para as concentrações iniciais do contaminante p-nitrofenol iguais 15, 30, 45, 60, 80, 100 e 140 mg.L⁻¹. Com auxílio do software Statistica 8.0 foram realizados os cálculos para verificação de qual modelo melhor se aplica aos dados experimentais obtidos e capacidades máximas adsorptivas. Os cálculos foram realizados usando dois dos modelos de Isoterma mais utilizados, citados e aceitos na área da adsorção: os modelos de Isoterma de Langmuir e Freundlich, abordados na secção 3.4.2.

4.2.5 Dessorção

Os carvões ativados utilizados nas etapas anteriores (adsorção), após as filtrações, foram reservados e utilizados como “carvão ativado saturado/impregnado com contaminante”, sendo então a matéria prima dos experimentos dessorção descritos a seguir. Isto foi possível apenas com os carvões colocados em contato

com as soluções de concentração inicial de p-nitrofenol maiores (140 mg.L^{-1}), pois são as que ao final do processo de sorção geram maiores impregnações de contaminante, aproximadamente 100 mg de p-nitrofenol por grama de adsorvente (HOPPEN, 2017).

Os experimentos de dessorção foram realizados em batelada. Foram adicionadas massas de 0,1 g do adsorvente saturado/impregnado com p-nitrofenol (100 mg de p-nitrofenol por grama de adsorvente) em erlenmeyer contendo 0,1 L solução regenerante levemente alcalina (NaOH diluído e ajustado até pH 8,0). No caso dos adsorventes em estudo, a solução regenerante escolhida para a dessorção foi de natureza alcalina devido a adsorção ter ocorrido melhor em meio ácido. Além da utilização dos carvões impregnados de contaminante resultantes das etapas adsorptivas (granulometria $< 0,6 \text{ mm}$; calcinado a $550 \text{ }^\circ\text{C}$) os ensaios de dessorção foram realizados em duplicata na velocidade de agitação 75 rpm, em três temperaturas distintas a fim de verificar a influencia da temperatura na dessorção (HONG *et al*, 2009)

Alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo iguais a 1, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 100, 115 e 130 minutos e os teores de p-nitrofenol dessorvido foram quantificados.

4.2.5.1 Capacidade de dessorção e Taxa de Recuperação

A capacidade de dessorção foi calculada de acordo com a Equação 16.

$$Q_D = (C_d \cdot V_r)/m \quad (16)$$

onde Q_D é a capacidade de dessorção, C_d é a concentração dessorvida, V_r é o volume de solução regenerante e m é a massa utilizada de carvão saturado com contaminante (KATSOU *et al.*, 2011).

A taxa de recuperação (TR%) resultante da dessorção do contaminante foi calculada de acordo com a Equação 17.

$$TR = (C_f / C_i) \cdot 100\% \quad (17)$$

onde TR é a Taxa de Recuperação (em %), C_f é a concentração final de p-nitrofenol resultante da dessorção e C_i é a concentração inicial de p-nitrofenol impregnada no carvão que inicia o processo (SANTOS, 2014).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RENDIMENTOS DA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Os resultados obtidos para os rendimentos da produção dos carvões ativados provenientes de caroço de pêssigo e coroa de abacaxi são apresentados na Tabela 7 em porcentagem de massa de material sólido resultante:

Tabela 7 – Rendimentos da produção dos carvões ativados*

Material precursor do carvão	Rendimento por Etapa			Rend. Final R_{Final}
	Secagem R_S	Ativação Química R_{AQ}	Lavagem R_L	
Caroço de Pêssego	72,64%	69,63%	94,92%	72,03%
Coroa de Abacaxi	68,12%	64,13%	93,45%	61,24%

* Para os carvões que possuem os melhores níveis obtidos nos planejamentos fatoriais: Granulometria (G)<0,6 mm e Temperatura de Calcinação (TC) igual a 550°C.

Um comparativo com o carvão ativado produzido com resíduo de casca de acácia negra (LINHARES *et al.*, 2016), vagens de flamboyant (VARGAS, 2010) e caroço de açaí (CRUZ JUNIOR, 2010) que apresentaram rendimentos finais aproximadamente iguais à 40%, 28% e 42%, respectivamente, revela que o carvão ativado produzido a partir de caroço de pêssigo e coroa de abacaxi apresentaram bom rendimento, mostrando assim a possibilidade de uma produção em ampliação de escala.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS

5.2.1 Caracterização Química

A caracterização química realizada foi baseada, principalmente na determinação de elementos químicos e grupos funcionais predominantes nas superfícies dos carvões ativados produzidos.

- Análise Pontual - MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)

A Tabela 8 apresentam os resultados percentuais da análise pontual obtida no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) para o carvão ativado proveniente de caroço de pêssigo e a Tabela 9 para carvão ativado proveniente de coroa de abacaxi.

Tabela 8 - Análise pontual do carvão ativado de caroço de pêssigo

Elemento	(% em massa)
C	43,9
P	46,8
Na	5,1
K	2,6
Rb	1,2
Ca	0,4

* C Carbono; P Fosforo; Na Sódio; K Potássio; Rb Rubídio; Ca Cálcio

** Para o carvão de caroço de pêssigo que possui os melhores níveis obtidos nos planejamentos fatoriais: Granulometria (G)<0,6mm e Temperatura de Calcinação (TC) igual a 550°C

Tabela 9 - Análise pontual do carvão ativado de coroa de abacaxi

Elemento	(% em massa)
C	26,2
P	22,5
Na	21,6
Si	11,6
Ca	9,4
K	5,7
Mg	3,0

* C Carbono; P Fosforo; Na Sódio; Si Silício; Ca Cálcio; K Potássio; Mg Magnésio

** Para o carvão de coroa de abacaxi que possui os melhores níveis obtidos nos planejamentos fatoriais: Granulometria (G)<0,6mm e Temperatura de Calcinação (TC) igual a 550°C

Os gráficos das Figuras 5 e 6 apresentam os espectros das amostras dos carvões de caroço de pêsego e de coroa de abacaxi, obtidos por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) Para o carvão de coroa de abacaxi que possui os melhores níveis obtidos nos planejamentos fatoriais: Granulometria (G)<0,6mm e Temperatura de Calcinação (TC) igual a 550°C

Figura 5 - Espectro do EDS para amostra do carvão ativado de caroço de pêsego

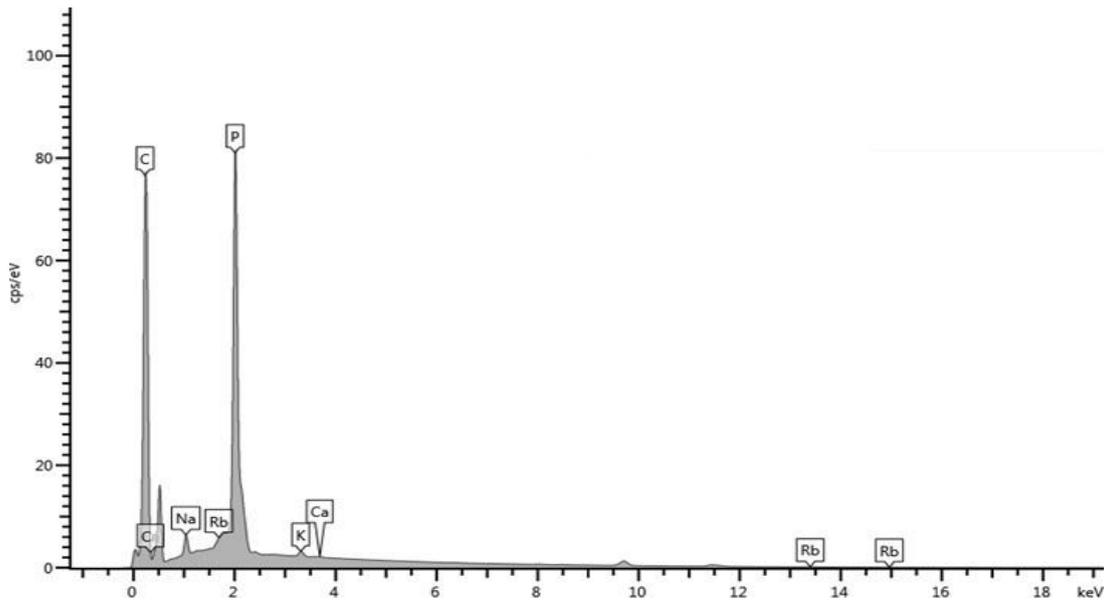
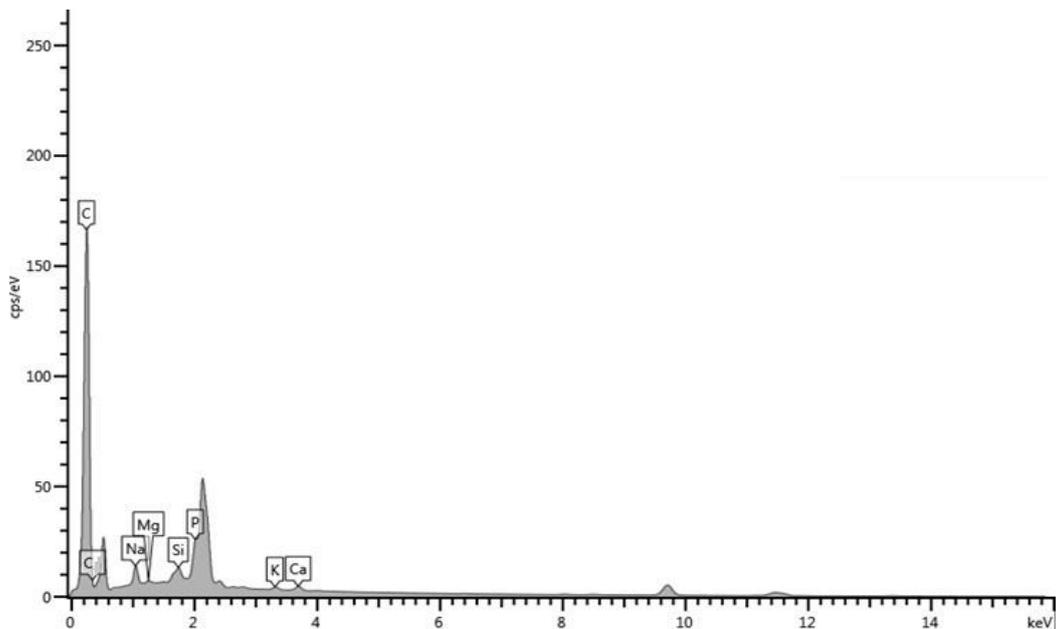


Figura 6 - Espectro do EDS para amostra do carvão ativado de coroa de abacaxi



Através da análise dos resultados do EDS, para as amostras dos dois carvões estudados, foi observado altos valores percentuais dos elementos carbono (43,9 e 26,2%) e fósforo (46,8 e 22,5%). Também foram observados relevantes percentuais de sódio para os carvões de caroço de pêssigo e coroa de abacaxi 5,1 e 21,6%, respectivamente. O elemento carbono é apontado, provavelmente, pela sua presença na matéria orgânica dos subprodutos agroindustriais utilizados como materiais precursores dos carvões deste estudo. Para os percentuais consideravelmente altos de fósforo e sódio, uma possível explicação para estes percentuais está ligada com os resquícios das etapas de produção dos carvões. No caso dos percentuais de fósforo está relacionada com a impregnação com ácido fosfórico (H_3PO_4) nas misturas que precedem a calcinação/mineralização da etapa de ativação química (subproduto agroindustrial + H_3PO_4 1:1), então na superfície do carvão é possível a existência de formação de compostos fosforados e/ou resquícios de excesso de H_3PO_4 utilizado na ativação química.

No caso dos percentuais de sódio, uma possibilidade é o sódio superficial resultante da etapa de lavagem do carvão com o bicarbonato de sódio. Compostos fosforados e com íon sódio se comportam melhor em termos de reatividade em pH baixo, o que corrobora com os melhores resultados de interação em meio ácido (MURANAKA, 2010; HUONG *et al.*, 2016) e adsorção de p-nitrofenol obtidos na sequência deste trabalho. Para os dois carvões foram detectadas ainda porcentagens de potássio e cálcio. No carvão de caroço de pêssigo foi encontrado 1,2% de Rubídio e no proveniente de coroa de abacaxi 11,6% de Silício e 3% de Magnésio.

- Método titulométrico de Boehm

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos pelo método titulométrico de Boehm para a determinação dos grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados produzido.

Tabela 10 - Grupos funcionais de superfície presentes nos carvões ativados produzidos

Procedência do carvão ativado	Grupos Funcionais (mEq.g ⁻¹)				
	GAT	GBT	AC	F	L
Caroço de pêssego	0,12	0,38	n.d	n.d	n.d
Coroa de Abacaxi	0,16	0,29	0,01	n.d	n.d

* GAT grupos ácidos totais; GBT grupo básicos totais; AC ácidos carboxílicos; F fenóis; L lactonas; n.d. não detectado

** Os carvões utilizados foram os com melhores níveis obtidos nos planejamentos fatoriais: Granulometria (G)<0,6 mm e Temperatura de Calcinação (TC) igual a 550°C.

Referente aos grupos funcionais totais presentes principalmente na parte da superfície dos carvões estudados, os resultados apresentados na Tabela 10 mostram que os carvões ativados utilizados apresentaram maior quantidade de grupos funcionais básicos, remetendo que, para os carvões ativados analisados, a adsorção tem maior eficiência em pH ácido, confirmando assim os resultados obtidos quando da avaliação da influencia do pH no processo de adsorção. Ainda pelo método titulométrico de Boehm, grupos lactonas e fenólicos não foram detectados em nenhum dos carvões estudados.

5.2.2 Caracterização textural

- Área Superficial (Método B.E.T. - Brunauer, Emmett e Teller)

Para os processos adsorptivos, a medida da área superficial por grama de material adsorvente é um importante parâmetro, pois em grande parte dos casos está diretamente ligado a eficiência do processo.

O método de isoterma de adsorção B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) forneceu as áreas superficiais dos carvões em estudo a partir da relação dos valores obtidos das isotermas de adsorção de um determinado gás (Nitrogênio à 77K) com a área específica das amostras dos carvões analisados.

Para os carvões ativados produzidos a partir de caroço de pêssego e coroa de abacaxi os valores das áreas superficiais obtidos a partir do BET foram respectivamente iguais à 912,3 e 857,92 m².g⁻¹.

Os carvões produzidos neste trabalho possuem boas áreas superficiais quando comparado com carvões ativados comerciais que possuem áreas superficiais geralmente entre 700 e 1200 m².g⁻¹ (por exemplo, carvão ativado da marca Merck possui 933 m².g⁻¹) (BRUM *et al*, 2008) ou quando comparado com outros carvões produzidos com subprodutos da agroindústria.

A Tabela 11 apresenta valores de área superficial para carvões encontrados na literatura.

Tabela 11 - Valores de área superficial para carvões ativados

Material precursor do carvão	Área superficial	
	BET (m ² g ⁻¹)	Referência
Caroço de pêssego	912	Este trabalho
Coroa de abacaxi	858	Este trabalho
Aguapé	640	SANTANA <i>et al</i> , 2014
Casca de arroz	236	RASHWAN e GIRGIS, 2014

- Porosidade, Volume Total do Poro e Distribuição de Raio de poro (Método B.J.H. Barret, Joyner e Halenda

Através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K foi possível mensurar os dados volumétricos para os carvões estudados. As Figuras 7 e 8 apresentam os gráficos com a relação entre os valores

Figura 7 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K pra o carvão ativado de caroço de pêsego

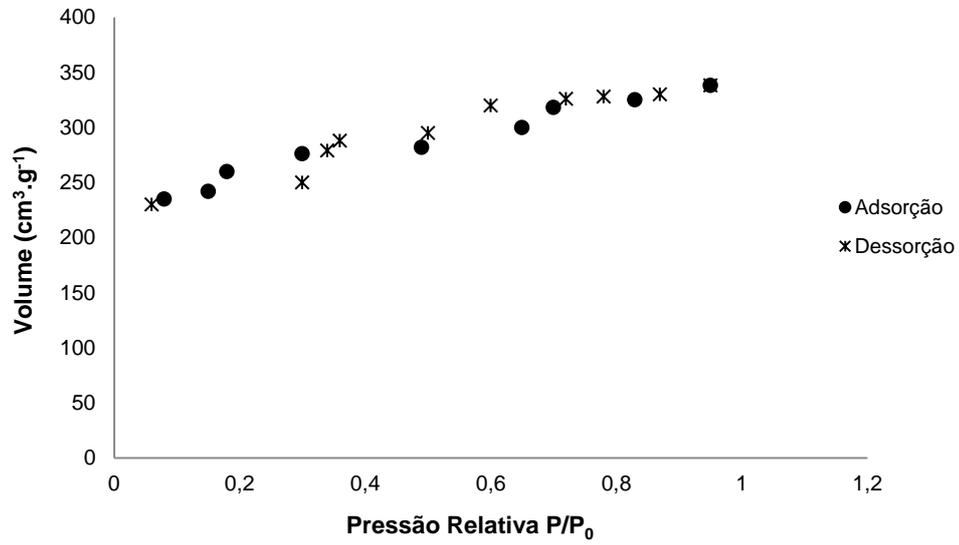
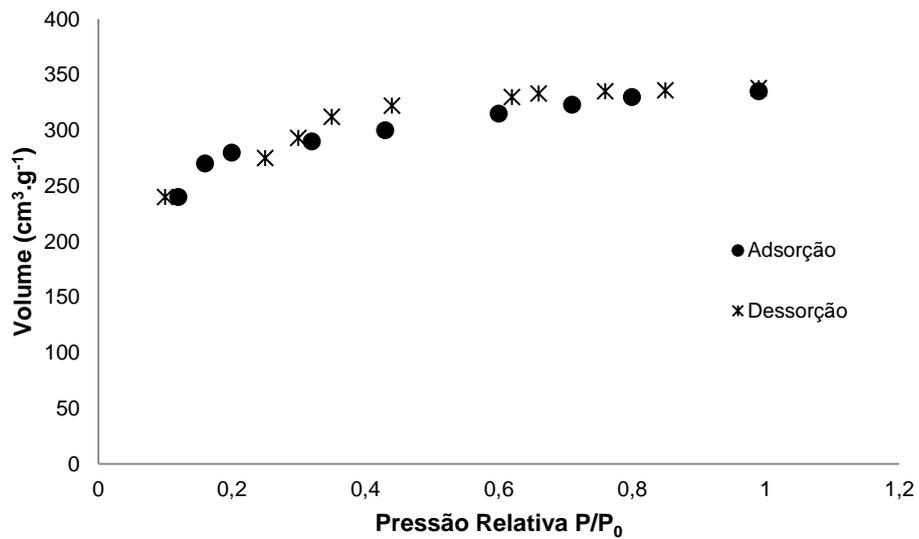


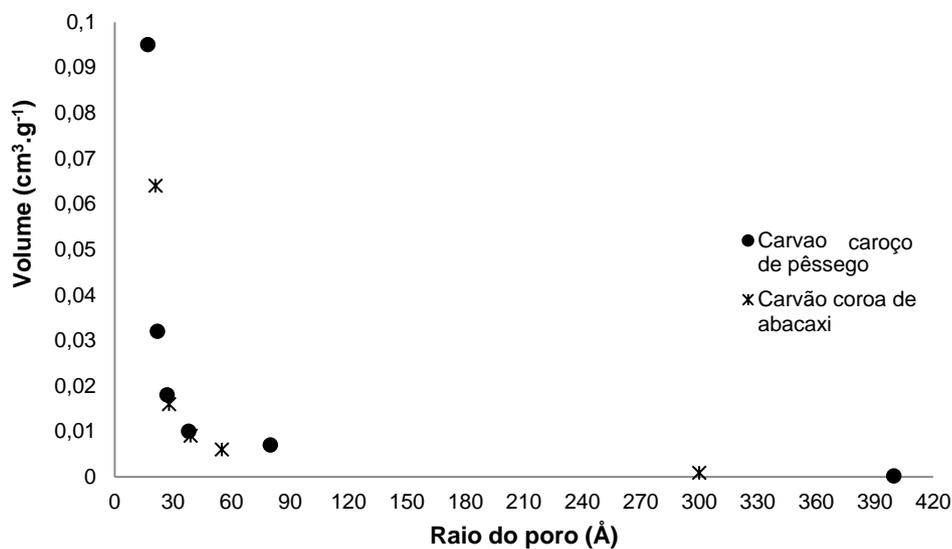
Figura 8 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K pra o carvão ativado de coroa de abacaxi



De acordo com os gráficos das Figuras 7 e 8, para os dois carvões estudados, as isotermas não apresentam histerese e, pela classificação proposta por Brunauer, as isotermas desse tipo são comumente obtidas para materiais microporosos (CAVALCANTE, 1998).

A Figura 9 mostra a distribuição do tamanho dos poros, para as amostras de carvões ativados estudados neste trabalho, que segundo o método BJH (Barret, Joyner e Halenda) relaciona a distribuição volumes e o raio dos poros das amostras (em angstroms Å).

Figura 9 - Distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativados pelo método BJH



Pela análise do gráfico da Figura 9, observa-se a distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativados estudados, sendo possível inferir que, no caso das amostras dos carvões em questão, existe uma maior quantidade de poros com raio nas faixas até 20Å que caracteriza os carvões como microporosos.

A Tabela 12 apresenta os resultados de parâmetros físicos e características texturais das amostras analisadas dos adsorventes em estudo.

Tabela 12 – Parâmetros físicos e características texturais dos adsorventes

Procedência do carvão ativado	Area Superficial (m².g⁻¹)	VTP (cm³.g⁻¹)	Raio medio dos poros (Å)	Distribicao de poros (Å)
Caroço de pêssego	912,31	0, 52	21,15	15 a 400
Coroa de Abacaxi	857,92	0,57	24,14	15 a 300

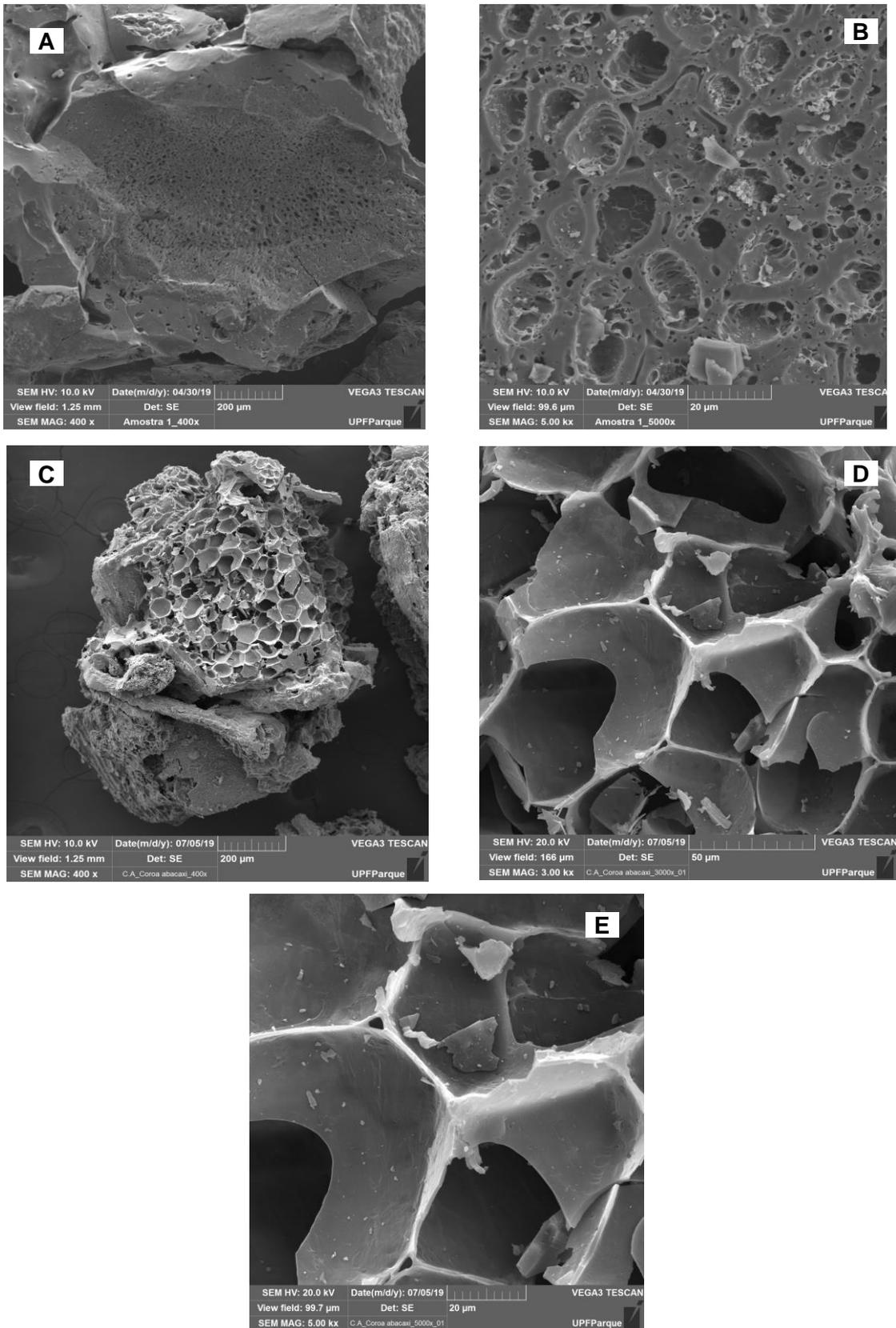
VTP: Volume Total de Poro

Através da Tabela 12, é possível verificar que os carvões ativados em estudo apresentam grandes valores de área superficial, raio médio de poro baixo (microporosos) e possuem um grande volume de poros, o que evidencia boas características para os processos adsorptivos (SALES, 2015). Atentando para os valores de raio médio de poro dos carvões ativados provenientes de caroço de pêssego e coroa de abacaxi presentes na Tabela 12, 21,15 Å e 24,14Å respectivamente), observa-se que estes raios são maiores que o raio das moléculas do p-nitrofenol presente na tabela 1 (3,1 Å), esta característica é favorável ao processo adsorptivo do p-nitrofenol nos carvões ativados produzidos.

- Caracterização Morfológica

As imagens da superfície dos carvões ativados são apresentadas na Figura 10. As mesmas foram obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura, na ampliação de 400 e 5000 vezes para o carvão de caroço de pêssego. Para o carvão de coroa de abacaxi o laboratório realizador da MEV disponibilizou ampliações de 400, 3000 e 5000 vezes.

Figura 10 - Micrografias dos carvões ativados obtidas pelo MEV



A e B: Micrografias carvão ativado de caroço de pêsego com aumento de 400 e 5000 vezes.
C, D e E: Micrografias carvão ativado de coroa de abacaxi com aumento de 400 3000 e 5000 vezes, respectivamente.

Através das imagens obtidas pelo MEV, pode-se observar que os carvões ativados produzidos apresentam estruturas do tipo alveolares e lamelares, sendo consideradas características morfológicas boas se tratando de material para destinação ao uso em processos adsortivos (LINHARES *et al.*, 2016)

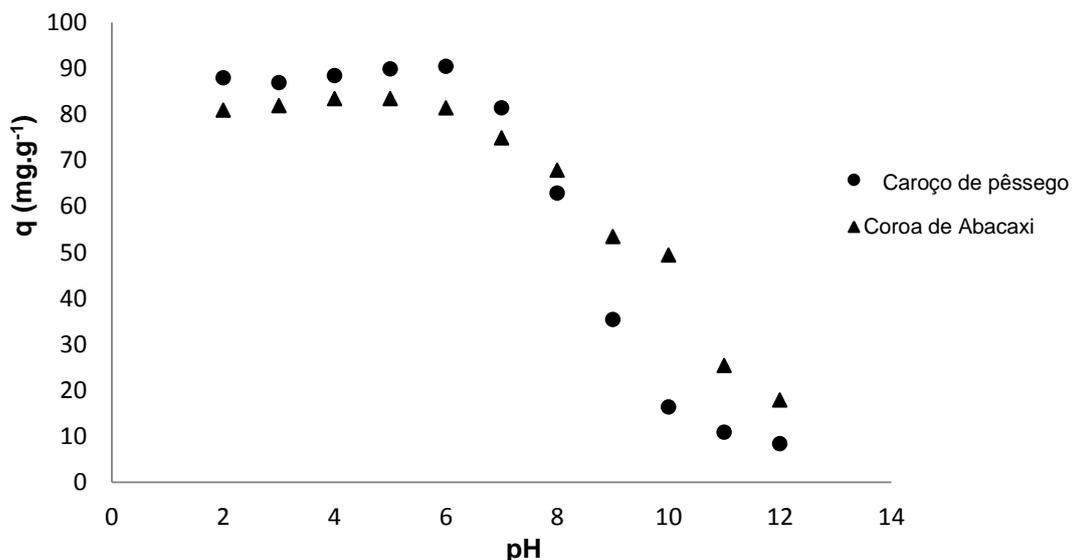
5.3 TESTES ADSORTIVOS PRELIMINARES

5.3.1 Estudo da influência do pH inicial da solução de *p*-nitrofenol na adsorção

Os resultados obtidos nos ensaios realizados variando-se o pH inicial das soluções de *p*-nitrofenol, foram realizados a fim de verificar o efeito deste parâmetro no processo adsortivo e são apresentados na Figura 11.

Para os carvões estudados, foi observado que, após os processos de adsorção, o pH do sistema aumentou para 6,5, ou seja, o pH do sistema partiu do valor 5,5 (pH_{inicial} natural da solução nitrofenólica) para o pH_{final} igual a 6,5, remetendo à ocorrência de neutralização devido à presença de grupos básicos nos carvões, corroborando com os dados da caracterização dos mesmos.

Figura 11 - Efeito do pH inicial da solução *p*-nitrofenólica na capacidade adsortiva dos carvões ativados produzidos (C_0 *p*-nitrofenol = 100 mg.L⁻¹)



Pode-se observar pela Figura 11 que a adsorção de *p*-nitrofenol, no caso dos dois carvões ativados produzidos, apresentou as maiores capacidades adsorptivas nas soluções com pH inicial na faixa ácida (pH entre 2 e 6). Ao passo que quanto maior a alcalinidade da solução inicial de *p*-nitrofenol, menor é a capacidade adsorptiva.

O pH da solução de *p*-nitrofenol naturalmente é em torno de 5,5. Uma vez que a faixa ácida foi a melhor para a adsorção e que não há grande diferença entre os valores numéricos de capacidade adsorptiva nesta faixa, o pH 5,5 foi o escolhido para a realização da sequência dos trabalhos da pesquisa. Esta escolha é interessante economicamente para o processo, pois não há necessidade de gasto de reagente e força de trabalho para acidificar ou alcalinizar o sistema, tendo em vista que esse é o pH natural da solução *p*-nitrofenólica.

Segundo Muranaka (2010) o pH afeta a carga na superfície dos adsorventes assim como influência na ionização de diversos solutos. O *p*-nitrofenol tem $pK_a = 7,15$, indicando que a principal forma existente de *p*-nitrofenol em solução ácida é uma mistura de molécula e íon negativo, mostrando melhor adsorção em resposta à força combinada originada da interação molecular e interação com as possíveis quantidades de cátions localizados na superfície do carvão ativado (SHAOQING *et al.*, 2010). Em pH mais baixos ocorre adsorção de compostos fenólicos nos sítios carbonílicos (geralmente presentes em carvões ativados) (HUONG *et al.*, 2016).

Para condição alcalina, o comportamento de adsorção do *p*-nitrofenol enfraqueceu, possivelmente, devido a repulsões eletrostáticas entre o *p*-nitrofenol dissociado e os grupos (OH⁻) característicos de meios básicos (ZHENG *et al.*, 2017).

5.3.2 Estudo da concentração do adsorvente

O estudo da concentração do adsorvente visou a otimização do uso dos carvões ativados produzidos de modo que seja encontrado o ponto ótimo entre a massa de adsorvente utilizada e as respostas da capacidade adsorptiva em porcentagem de remoção do contaminante.

Os resultados estão apresentados na Figura 12 e Figura 13, respectivamente, para o carvão ativado produzido com caroço de pêssigo e carvão ativado produzido com coroa de abacaxi.

Através das análises das Figuras 12 e 13, pode-se constatar que, para os dois carvões produzidos, o aumento na concentração do adsorvente promove uma elevação na porcentagem de remoção do *p*-nitrofenol, chegando a valores próximo a 100%. Tal fato ocorre, provavelmente, pelo aumento do número de sítios ativos disponíveis, em decorrência do aumento de massa de adsorvente no sistema. Entretanto, ainda pelas figuras, a capacidade adsorptiva decresce com o aumento da concentração do adsorvente devido à diminuição da relação de equilíbrio do sistema entre massa de adsorvato e a massa de adsorvente (ROCHA, 2012).

Figura 12 - Efeito da variação da concentração do adsorvente preparado a partir de caroço de pêssgo na adsorção de *p*-nitrofenol (C_0 *p*-nitrofenol = 100 mg.L⁻¹)

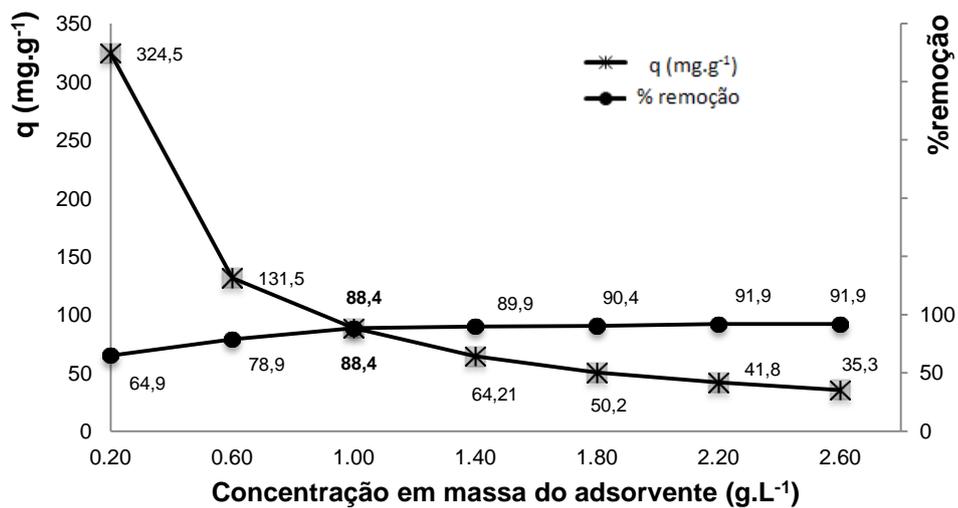
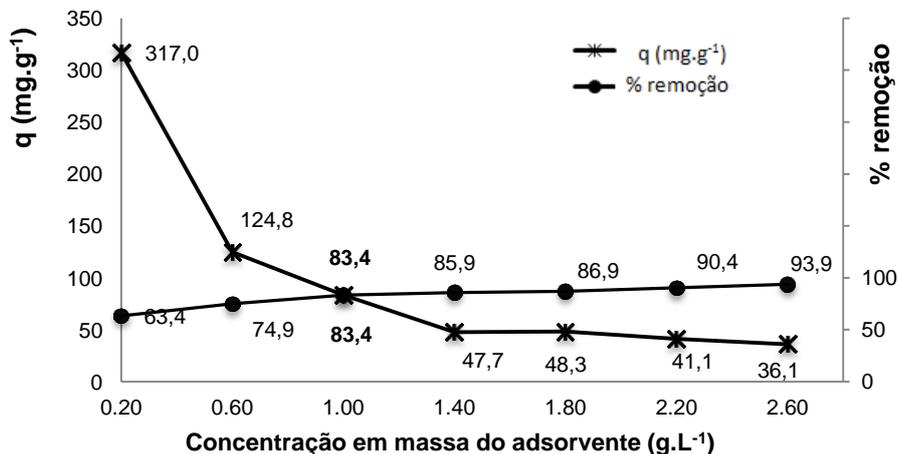


Figura 13 - Efeito da variação da concentração do adsorvente preparado a partir da coroa de abacaxi na adsorção de *p*-nitrofenol (C_0 de *p*-nitrofenol = 100 mg.L⁻¹)



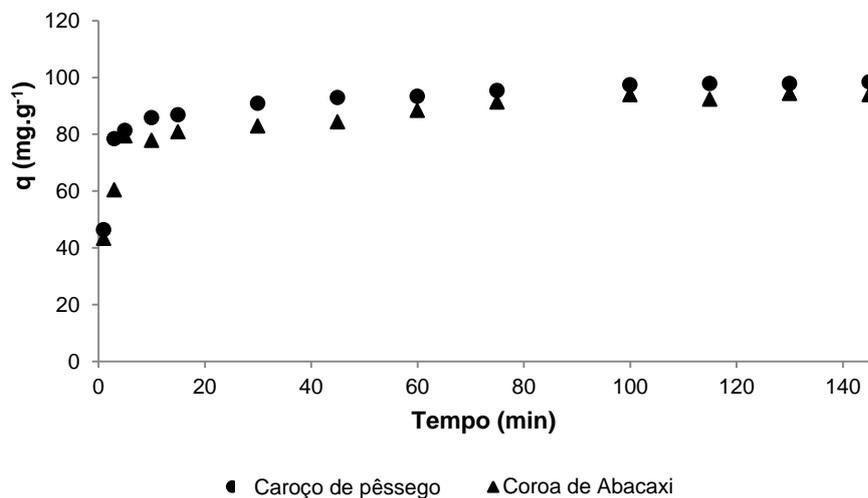
Pela análise das Figuras 12 e 13, também observou-se que a interseção das curvas capacidade adsortiva e % de remoção ocorre no 3º ponto da sequência de aumento de massa ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$), com capacidade adsortiva igual à $88,4 \text{ mg.g}^{-1}$ e 88,4% de remoção do contaminante *p*-nitrofenol para o caso do carvão ativado de caroço de pêssigo e $83,9 \text{ mg.g}^{-1}$ de capacidade adsortiva para 83,9% de remoção do contaminante no caso do carvão ativado de coroa de abacaxi. A concentração de massa de adsorvente do 3º ponto proporciona, então, valores simultaneamente relevantes para a capacidade adsortiva e para a % de remoção.

Pelos bons valores apresentados de forma simultânea, a concentração de adsorvente do 3º ponto experimental foi escolhida para a sequência dos experimentos de adsorção.

5.3.3 Estudo cinético inicial

A Figura 14 apresenta o gráfico tempo *versus* capacidade adsortiva. Pela análise do gráfico, observou-se que a adsorção de *p*-nitrofenol foi considerada rápida e favorável, para os dois carvões ativados estudados, pois acontece uma relevante parcela da adsorção nos primeiros 20 minutos. A adsorção rápida está relacionada à possibilidade dos processos de sorção ocorrerem na zona da superfície do adsorvente de forma bem mais acentuada em relação à adsorção nos microporos (SHAN *et al.*, 2016).

Figura 14 – Estudo cinético inicial do processo de adsorção do *p*-nitrofenol em carvão ativado produzido a partir de caroço de pêssigo e coroa de abacaxi



Pela Figura 14, é possível observar também que em aproximadamente 100 minutos de iniciado o ensaio o equilíbrio do processo adsorptivo é atingido. Este tempo, então, foi o utilizado para a execução dos experimentos do planejamento fatorial.

5.4 PLANEJAMENTO FATORIAL

5.4.1 Carvão ativado produzido a partir caroço de pêssigo

Na Tabela 13 são apresentadas as respostas de capacidade adsorptiva para cada ponto do planejamento fatorial 2^4 para o carvão ativado produzido a partir de caroço de pêssigo..

Pela observação da Tabela 13, foi constatado que a maior capacidade adsorptiva foi igual a $97,65 \text{ mg.g}^{-1}$, obtida no experimento 15, nos níveis de granulometria $< 0,6 \text{ mm}$, temperatura do experimento igual à 30°C , velocidade de agitação de 150 rpm e calcinados 550°C .

A Figura 15 apresenta um comparativo visual com o “antes” e o “depois” da adsorção de *p*-nitrofenol para uma amostra de um dos pontos do planejamento fatorial. A diferença de coloração remete a uma boa adsorção do contaminante na superfície e poros do adsorvente.

Figura 15 - Comparativo entre solução de *p*-nitrofenol antes e após a adsorção



Fonte: arquivo pessoal

Tabela 13 - Matriz do Planejamento Fatorial 2^4 para o carvão ativado produzido a partir de caroço de pêssogo com as respectivas respostas da capacidade adsortiva “q” em mg.g^{-1}

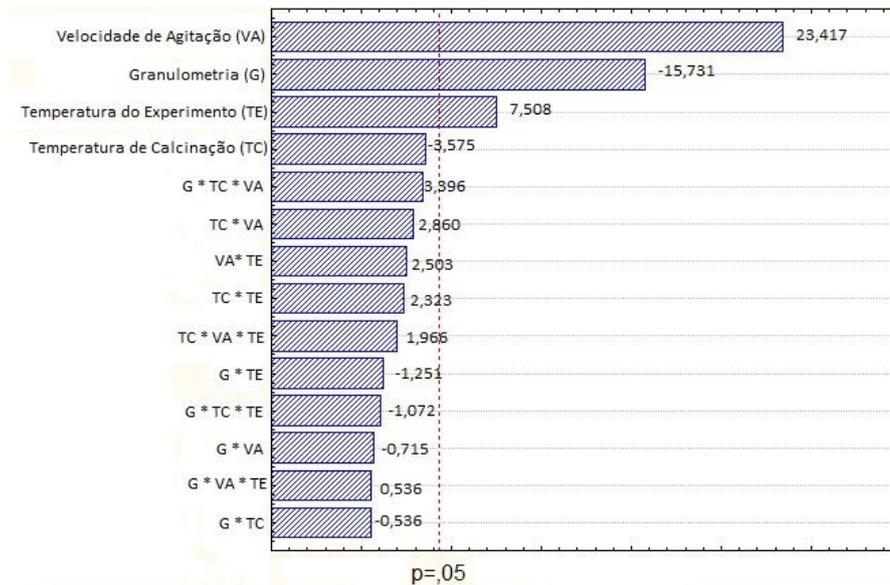
Ensaio	Granulometria (mm)	Temperatura de Calcinação (°C)	Velocidade de Agitação (rpm)	Temperatura do Experimento (°C)	Capacidade Adsorptiva q (mg.g^{-1})
1	(-1) <0,6	(-1) 350	(-) 0	(-) 10	86,65
2	(+1) 0,8 à 1,0	(-1) 350	(-) 0	(-) 10	82,90
3	(-1) <0,6	(+1) 550	(-) 0	(-) 10	85,15
4	(+1) 0,8 à 1,0	(+1) 550	(-1) 0	(-) 10	79,65
5	(-1) <0,6	(-1) 350	(+1) 150	(-) 10	95,15
6	(+1) 0,8 à 1,0	(-1) 350	(+1) 150	(-) 10	88,40
7	(-1) <0,6	(+1) 550	(+1) 150	(-) 10	92,15
8	(+1) 0,8 à 1,0	(+1) 550	(+1) 150	(-) 10	87,90
9	(-1) <0,6	(-1) 350	(-1) 0	(+) 30	88,40
10	(+1) 0,8 à 1,0	(-1) 350	(-1) 0	(+) 30	84,40
11	(-1) <0,6	(+1) 550	(-1) 0	(+) 30	88,15
12	(+1) 0,8 à 1,0	(+1) 550	(-1) 0	(+) 30	80,40
13	(-1) <0,6	(-1) 350	(+1) 150	(+) 30	97,15
14	(+1) 0,8 à 1,0	(-1) 350	(+1) 150	(+) 30	90,40
15	(-1) <0,6	(+1) 550	(+1) 150	(+) 30	97,65
16	(+1) 0,8 à 1,0	(+1) 550	(+) 150	(+) 30	92,40
17; 18; 19	(0) 0,6 à 0,8	(0) 450	(0) 75	(0) 20	87,57

* Experimentos realizados nas melhores condições de trabalho definidas nos testes adsorptivos preliminares (pH 5,5, concentração do adsorvente $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo de 100 minutos). A concentração inicial utilizada do *p*-nitrofenol foi de 100 mg.L^{-1} .

Após o uso do software Statística 8.0, os cálculos dos efeitos dos fatores e das suas interações nos processos adsorptivos demonstraram que apenas os efeitos

principais das variáveis velocidade de agitação, granulometria do adsorvente e temperatura do experimento foram estatisticamente significativos. Esses resultados podem ser visualizados através do Gráfico de Pareto na Figura 16.

Figura 16 - Gráfico de Pareto com os resultados dos efeitos e interações



De acordo com o Gráfico de Pareto da Figura 16, a velocidade de agitação e a temperatura do experimento mostraram-se como variáveis com efeitos positivos, o que significa que acréscimos nos valores destes parâmetros aumentam também as respostas da capacidade adsorptiva do carvão produzido. A capacidade adsorptiva aumentou com o aumento da velocidade de agitação, provavelmente devido à resistência à transferência de massa externa se tornar baixa quando a agitação é suficiente para minimizar a espessura da camada limite que envolve a partícula sólida (SCHIMPF *et al.*, 2007)

Para o caso da temperatura do experimento, o processo adsorptivo é melhor à temperaturas mais altas, possivelmente devido ao aumento do número de colisões moleculares adsorvente-adsorvato. Para o efeito granulometria, o comportamento é inversamente proporcional, ou seja, diminuindo a granulometria (diminuição dos tamanhos de partícula do carvão) aumenta a capacidade adsorptiva, ou seja, menores tamanhos de partícula são mais eficientes devido ao aumento da área superficial sem uma alta resistência a transferência de massa, favorecendo o processo de adsorção (WANYONYI *et al.*, 2014).

Esses resultados para influência da granulometria e para a velocidade de agitação corroboram com os obtidos por Rocha *et al.* (2012) que apresentou melhores capacidades de remoção do contaminante cinza reativo BF-2R para maiores velocidades de agitação e menores granulometrias do adsorvente.

O efeito principal temperatura de calcinação para a produção do carvão ativado a partir de caroço de pêssigo não foi significativo estatisticamente. Este dado é interessante, pois significa que a temperatura que o carvão é produzido, e conseqüentemente o gasto energético associado, não é relevante para a eficiência da adsorção. Uma vez que os efeitos de interação entre as variáveis não foram estatisticamente significativos, as superfícies de respostas não foram construídas.

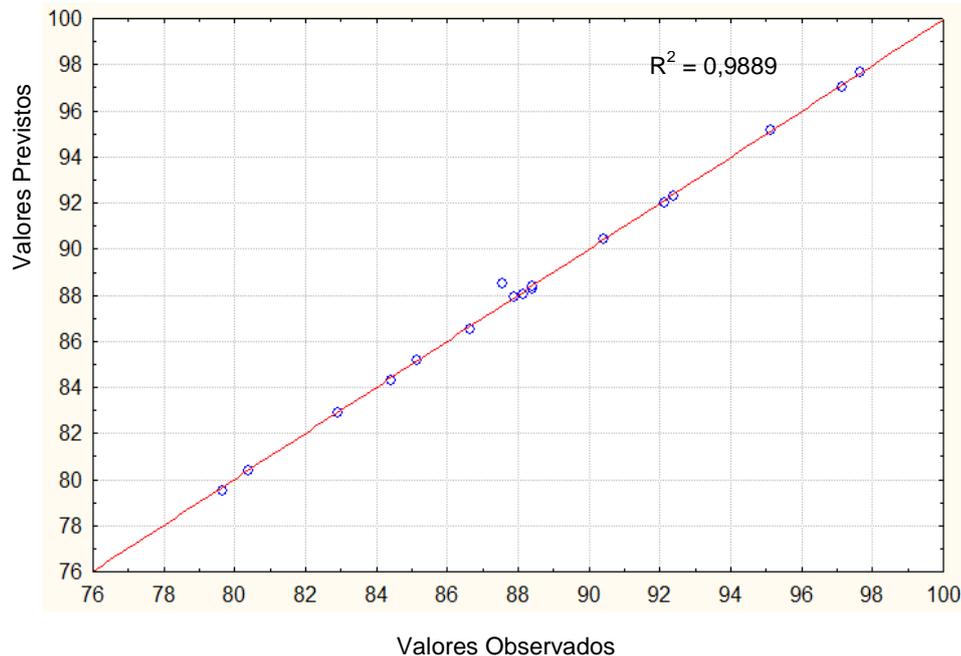
A partir dos dados experimentais e do programa Statistica versão 8.0 foi obtido um modelo empírico capaz de prever a capacidade adsorptiva q do carvão ativado produzido a partir de caroço de pêssigo dentro do intervalo de estudo, para as quatro variáveis (Equação 18). Os coeficientes da equação foram obtidos da tabela de coeficiente de regressão obtida no software.

$$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} = 88,50 - 2,75G + 4,09 VA + 1,31TE - 0,62TC - 0,09G*TC - 0,12G*VA - 0,22G*TE + 0,50TC*VA + 0,41TC*TE + 0,44VA*TE + 0,59G*TC*VA - 0,19G*TC*TE + 0,09G*VA*TE + 0,34TC*VA*TE \quad (18)$$

sendo G o efeito da granulometria; VA o efeito da velocidade de agitação; TC a temperatura de calcinação usada na produção do carvão e TE o efeito da temperatura do experimento durante as adsorções codificados conforme matriz do planejamento (Tabela 5).

A Figura 17 apresenta um comparativo das capacidades adsorptivas com os valores previstos no modelo empírico e com os valores observados experimentalmente.

Através da Figura 17, observa-se que o modelo apresenta um bom ajuste aos valores obtidos experimentalmente, sendo o $R^2 = 0,9889$. Ou seja, o modelo descreve 98,89% das variações experimentais.

Figura 17 – Valores observados *versus* previstos no Modelo Empírico

Ainda com uso do programa Statistica 8.0 foram realizados os cálculos da análise de variância (ANOVA) e validação do modelo. Cujos principais parâmetros são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parametros da Analise de Variância (ANOVA)

R^2	QM_{Reg}	$QM_{ER.}$	F_{Cal}	F_{Tab}	
				95% confiança	p
0,9889	24,13	2,27	10,68	3,68	0,002

QM_{Reg} Quadrados médios da regressão; $QM_{ER.}$ Quadrados médios do erro residual; F_{Cal} Teste de Fisher calculado; F_{Tab} Teste de Fisher tabelado; p p-valor

Com os dados dos cálculos da análise de variância obtidos para o modelo encontrado, foi possível observar que o p (p-valor) possui um valor muito baixo (0,002), sendo bem menor que 0,05 (valor estimado no software para 95% de confiança), desta forma, existe então uma relação linear entre a variável dependente estudada e as variáveis independentes inseridas no modelo, corroborando com o relevante valor do coeficiente de regressão encontrado. Através da Tabela 14 observa-se também que o F_{cal} foi maior que o F_{tab} . De acordo com o teste de Fisher essa é uma indicação de que o modelo matemático possui significância estatística e

está bem ajustado aos dados experimentais sendo considerado um modelo válido (NOVAES *et al.*, 2017).

5.4.2 Carvão ativado produzido a partir de coroa de abacaxi

As respostas de capacidade adsorptiva do planejamento fatorial 2^4 para o carvão ativado produzido a partir de coroa de abacaxi são apresentadas na Tabela 15.

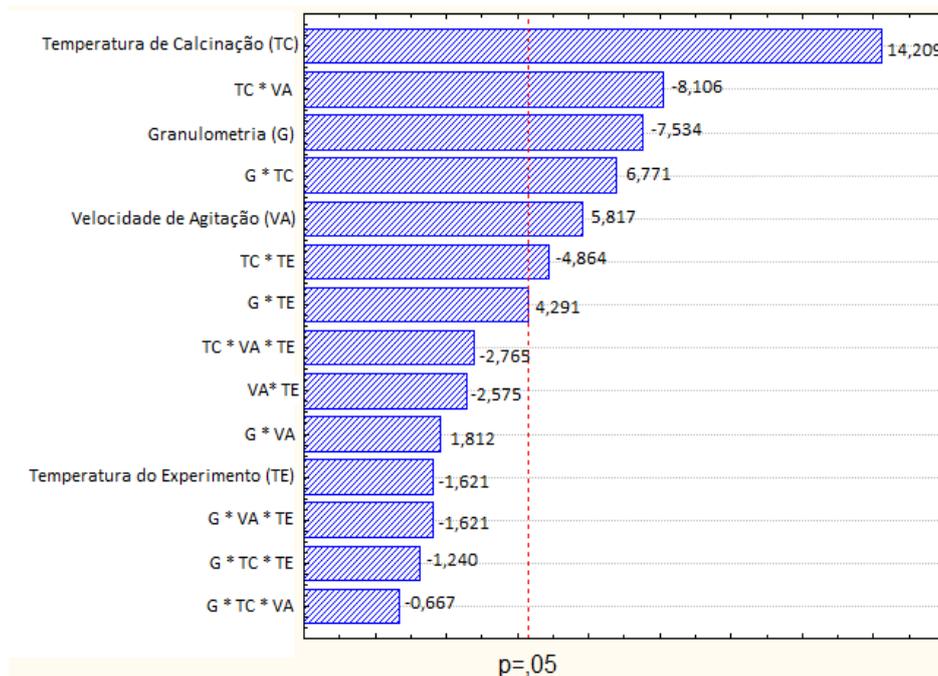
Tabela 15 - Matriz do Planejamento Fatorial 2^4 para o carvão ativado produzido a partir de coroa de abacaxi com as respectivas respostas da Capacidade Adsorptiva “q” em mg.g^{-1}

Ensaio	Granulometria (mm)	Temperatura de Calcinação (°C)	Velocidade de Agitação (rpm)	Temperatura do Experimento (°C)	Capacidade Adsorptiva q (mg.g^{-1})
1	(-1) <0,6	(-1) 350	(-) 0	(-) 10	87,90
2	(+1) 0,8 à 1,0	(-1) 350	(-) 0	(-) 10	80,15
3	(-1) <0,6	(+1) 550	(-) 0	(-) 10	93,05
4	(+1) 0,8 à 1,0	(+1) 550	(-1) 0	(-) 10	90,90
5	(-1) <0,6	(-1) 350	(+1) 150	(-) 10	91,15
6	(+1) 0,8 à 1,0	(-1) 350	(+1) 150	(-) 10	85,90
7	(-1) <0,6	(+1) 550	(+1) 150	(-) 10	93,15
8	(+1) 0,8 à 1,0	(+1) 550	(+1) 150	(-) 10	92,90
9	(-1) <0,6	(-1) 350	(-1) 0	(+) 30	86,65
10	(+1) 0,8 à 1,0	(-1) 350	(-1) 0	(+) 30	83,40
11	(-1) <0,6	(+1) 550	(-1) 0	(+) 30	91,15
12	(+1) 0,8 à 1,0	(+1) 550	(-1) 0	(+) 30	92,15
13	(-1) <0,6	(-1) 350	(+1) 150	(+) 30	90,90
14	(+1) 0,8 à 1,0	(-1) 350	(+1) 150	(+) 30	88,40
15	(-1) <0,6	(+1) 550	(+1) 150	(+) 30	88,90
16	(+1) 0,8 à 1,0	(+1) 550	(+) 150	(+) 30	89,40
17; 18; 19	(0) 0,6 à 0,8	(0) 450	(0) 75	(0) 20	90,07

Pela Tabela 15, observa-se que a maior capacidade adsorptiva foi de 93,15 mg.g^{-1} obtida nos níveis de granulometria $<0,6$ mm, temperatura de calcinação 550 $^{\circ}\text{C}$, temperatura do experimento igual a 10 $^{\circ}\text{C}$ e velocidade de agitação 150 rpm.

Após o uso do software Statistica 8.0, os cálculos dos efeitos dos fatores e das suas interações nos processos adsorptivos demonstraram que os efeitos principais temperatura de calcinação, granulometria e velocidade de agitação, assim como os efeitos de interação temperatura de calcinação *versus* velocidade de agitação (TC * VA), granulometria *versus* temperatura de calcinação (G * TC) e temperatura de calcinação *versus* temperatura do experimento (TC * TE) foram estatisticamente significativos. Esses resultados podem melhor ser observados no Gráfico de Pareto da Figura 18.

Figura 18 - Gráfico de Pareto com os resultados dos efeitos principais e das suas interações



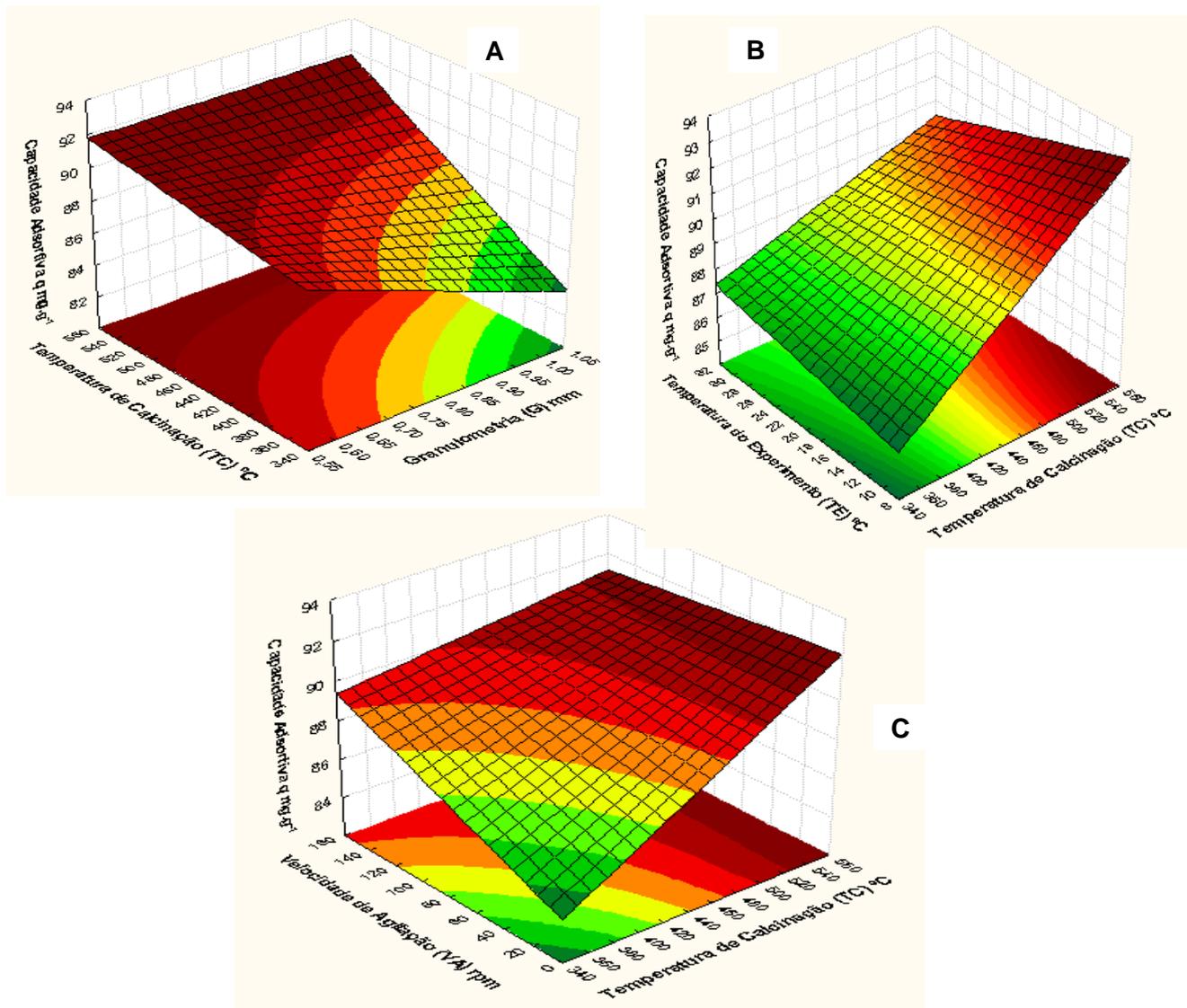
A temperatura de calcinação e a velocidade de agitação tem influência positiva, ou seja, de modo majoritário, o aumento destes parâmetros implicam em aumento da capacidade adsorptiva q em mg.g^{-1} . Uma possível explicação é que, para maiores temperaturas de calcinação, no caso da coroa de abacaxi, ocorrem liberações de espaços nos microporos e disponibilização de sítios ativos significativas devido a maior desprendimento de matéria orgânica ou mineral durante a calcinação. De forma análoga ao carvão de caroço de pêssgo, a velocidade de

agitação, possui influência positiva e está relacionada com o aumento no fluxo do contato adsorvente-adsorvato aumentando então a eficiência da adsorção e a granulometria possui sinal negativo, ou seja, diminuindo a granulometria (diminuição dos tamanhos de partícula do carvão) aumenta a área superficial, áreas de contato adsorvente-adsorvato disponíveis gerando aumento na capacidade adsortiva (WANYONYI *et al.*, 2014).

O efeito principal da temperatura do experimento foi não-significativo para os processos adsortivos. Uma das vantagens provenientes deste fato é que evidencia uma menor necessidade de controle na temperatura de realização do processo adsortivo, sugerindo que a adsorção pode ocorrer de forma ótima nas faixas de temperatura ambiente de qualquer estação do ano.

Ainda com o uso do software Statistica 8.0 foram construídas as superfícies de resposta para as interações significativas. A Figura 19 apresenta as superfícies.

Figura 19 - Superfícies de resposta para a capacidade adsortiva para as interações significativas estatisticamente: **(A)** G*TC **(B)** TC*TE **(C)** TC*VA



A partir da análise da Figura 19 observa-se que para as interações significativas estatisticamente, as maiores capacidades adsorptivas são obtidas para maiores temperaturas de calcinação (TC), maiores velocidades de agitação (VA) e menores granulometrias (G). A superfície presente na Figura 19B evidencia que o efeito da temperatura de realização do experimento (TE) é a que possui menos influência na processo adsorptivo.

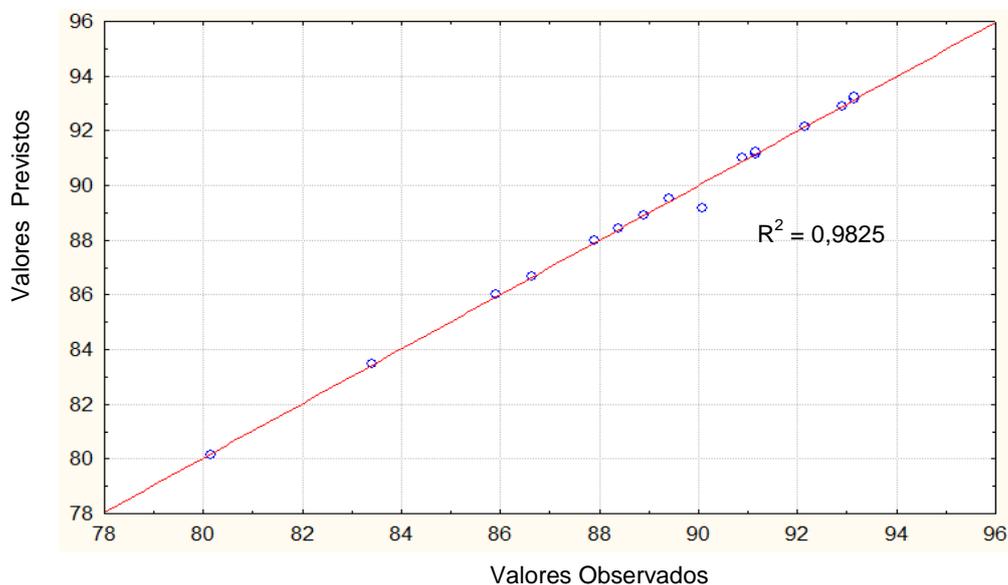
A partir dos dados experimentais e utilizando o Statistica 8.0 foi obtido um modelo empírico capaz de prever a capacidade adsorptiva do carvão ativado produzido a partir da coroa de abacaxi dentro do intervalo de estudo, para as quatro variáveis (Equação 19). Os coeficientes da equação foram obtidos da tabela de coeficiente de regressão desenvolvida no software.

$$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} = 111,50 - 53,91G - 0,02 VA - 0,58TE - 0,02TC + 0,08G*TC + 0,09G*VA + 0,94G*TE \quad (19)$$

As interações abaixo de quatro casas decimais foram desconsideradas da apresentação do modelo. Sendo G o efeito da granulometria; VA o efeito da velocidade de agitação; TC a temperatura de calcinação usada na produção do carvão e TE o efeito da temperatura do experimento durante as adsorções codificados conforme matriz do planejamento (Tabela 5).

O gráfico de valores previstos no modelo empírico e os valores observados é apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Valores Observados *versus* Valores Previstos pelo modelo empírico



Pela observação da Figura 20, percebe-se q o modelo apresenta um bom ajuste aos valores obtidos experimentalmente, sendo o coeficiente de regressão $R^2 = 0,9825$. O modelo em questão descreve 98,25% das variações experimentais.

Foram realizados os cálculos da análise de variância (ANOVA) e validação do modelo, cujos principais parâmetros calculados com uso do programa Statistica 8 são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Parametros da Analise de Variância (ANOVA)

R^2	QM_{Reg}	$QM_{ER.}$	F_{Cal}	F_{Tab}	p
				95% confiança	
0,9825	19,91	2,93	6,79	3,68	0,0018

QM_{Reg} Quadrados médios da regressão; QM_{ER} Quadrados médios do erro residual; F_{Cal} Teste de Fisher calculado; F_{Tab} Teste de Fisher tabelado; p p-valor

Com os dados dos cálculos da análise de variância obtidos para o modelo encontrado, foi possível observar que o p (p-valor) possui um valor muito baixo (0,0018), sendo bem menor que 0,05 (valor estimado no software para 95% de confiança), deste modo, pode-se dizer que existe uma relação linear entre a variável dependente estudada e as variáveis independentes inseridas no modelo, corroborando com o valor do coeficiente de regressão encontrado. Pela Tabela 16 concluímos também que o F_{cal} foi maior que o F_{tab} . e, acordo com o teste de Fisher essa é uma indicação de que o modelo matemático possui significância estatística e está bem ajustado aos dados experimentais sendo considerado um modelo válido (NOVAES *et al.*, 2017).

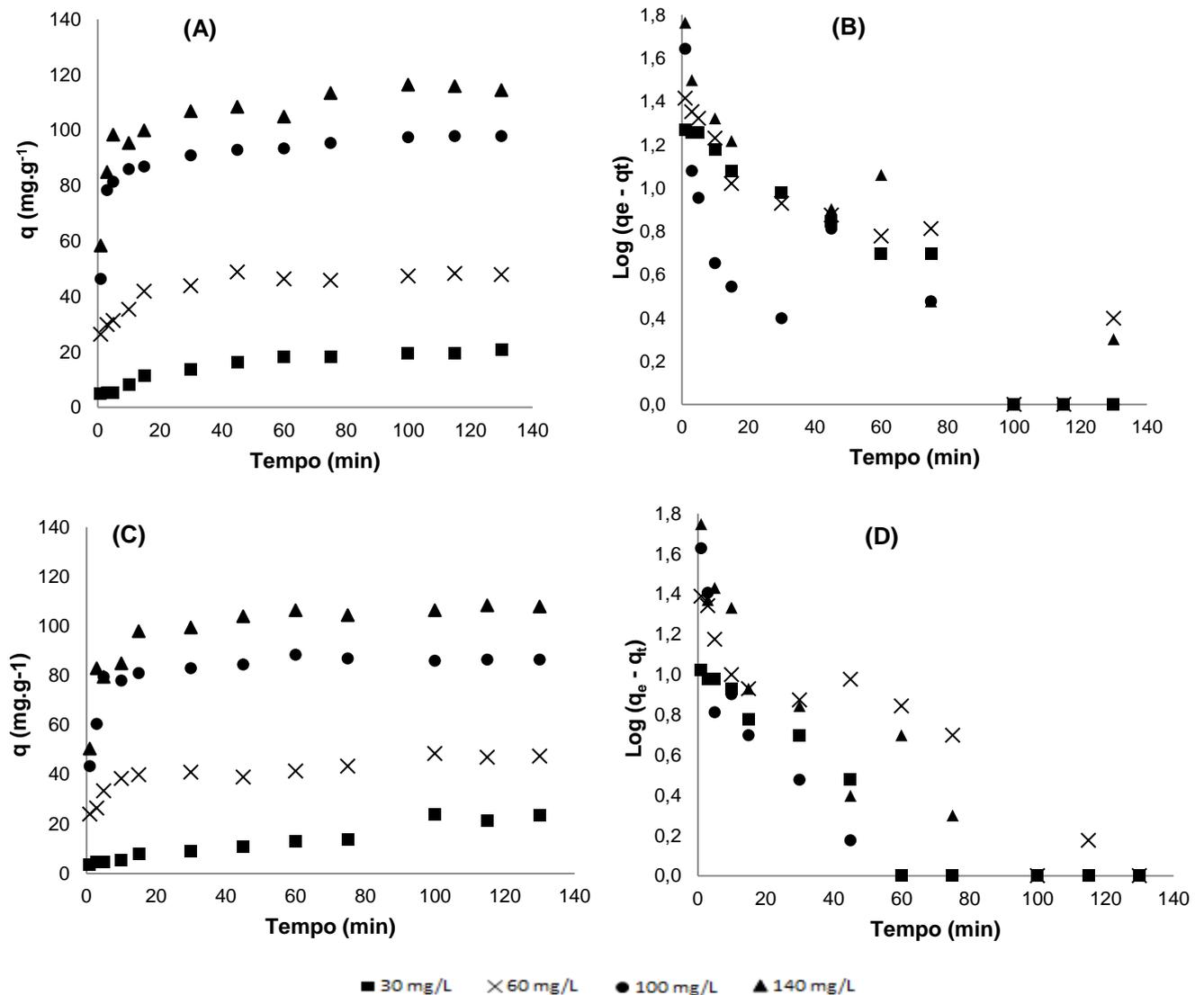
5.5 ESTUDOS CINÉTICOS

5.5.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A visualização das evoluções cinéticas de adsorção do p-nitrofenol nas diferentes concentrações de solução p-nitrofenólica (30, 60, 100 e 140 mg.L⁻¹), com suas respectiva linearizações utilizando-se do modelo cinético de pseudo-primeira

ordem são apresentadas na Figura 21. Os parâmetros utilizados na realização dos processos adsorptivos nos estudos cinéticos deste trabalho foram os parâmetros ótimos obtidos no planejamento fatorial.

Figura 21 - Evoluções cinéticas de adsorção do *p*-nitrofenol nos carvões ativados



* **A e B:** Evolução cinética da capacidade adsorptiva para o carvão de caroço de pêssgo e sua respectiva linearização **C e D:** Evolução cinética da capacidade adsorptiva para o carvão de coroa de abacaxi e sua respectiva de linearização

** Experimentos realizados nas melhores condições de trabalho definidas nos testes adsorptivos preliminares (pH 5,5, concentração do adsorvente 1,0 g.L⁻¹) e nos melhores níveis obtidos nos planejamentos fatoriais: Granulometria (G)<0,6 mm, Temperatura de Calcinação (TC) igual a 550°C, Velocidade de Agitação (VA) igual a 150 rpm, Temperatura do Experimento (TE) igual a 30°C (no caso do carvão ativado proveniente de caroço de pêssgo) e 10°C (no caso do carvão proveniente de coroa de abacaxi).

Nas Figuras 21(A) e 21(C) é possível observar que as evoluções cinéticas e capacidades adsorptivas para os dois carvões são boas e as curvas consideradas como favoráveis à adsorção. Os gráficos da Figura 21(A) e 21(C) evidenciam que o processo é rápido ocorrendo a maior capacidade adsorptiva nos primeiros minutos, seguida por uma etapa lenta até atingir o equilíbrio. Entretanto, para estes casos de uso do modelo de pseudo-primeira ordem, pela observação da dispersão dos pontos calculados pelo modelo (Figuras 21(B) e 21(D)) a linearização não ocorreu de forma satisfatória. As Tabelas 17 e 18 apresentam os dados dos fatores obtidos através do modelo. As grandes diferenças numéricas entre o $q_{\text{experimental}}$ e o $q_{\text{calculado}}$ e os coeficientes de correlação linear R^2 insatisfatórios remetem a conclusão que o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta aos dados experimentais da maneira esperada.

Tabela 17 – Parâmetros obtidos com uso do modelo de pseudo–primeira ordem para o carvão de caroço de pêsego

C_o p-nitrofenol (mg.L ⁻¹)	R^2	K_1 (min. ⁻¹)	$q_{\text{experimental}}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{\text{calculado}}$ (mg.g ⁻¹)
30	0,9597	0,025 ± 0,004	23,40	19,68
60	0,8760	0,020 ± 0,004	52,40	20,56
100	0,6761	0,018 ± 0,004	90,40	10,46
140	0,8558	0,027 ± 0,004	116,40	30,15

Tabela 18 - Parametros obtidos com uso do modelo de pseudo–primeira ordem para o carvão de coroa de abacaxi

C_o p-nitrofenol (mg.L ⁻¹)	R^2	K_1 (min. ⁻¹)	$q_{\text{experimental}}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{\text{calculado}}$ (mg.g ⁻¹)
30	0,9461	0,036 ± 0,020	23,90	11,51
60	0,9110	0,022 ± 0,020	48,40	18,48
100	0,8200	0,063 ± 0,020	85,90	19,82
140	0,7730	0,038 ± 0,020	106,40	28,47

5.5.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Nas Figuras 22 e 23 estão apresentados os gráficos da linearização através da aplicação do modelo de pseudo-segunda ordem para os dados da evolução cinética da adsorção para concentrações iniciais de p-nitrofenol iguais à 30, 60, 100 e 140 mg.L⁻¹. Nas Tabelas 19 e 20 estão os respectivos parâmetros cinéticos obtidos na aplicação do modelo.

Figura 22 - Linearização da cinética de adsorção pelo modelo de pseudo-segunda ordem para o carvão ativado de caroço de pêssego

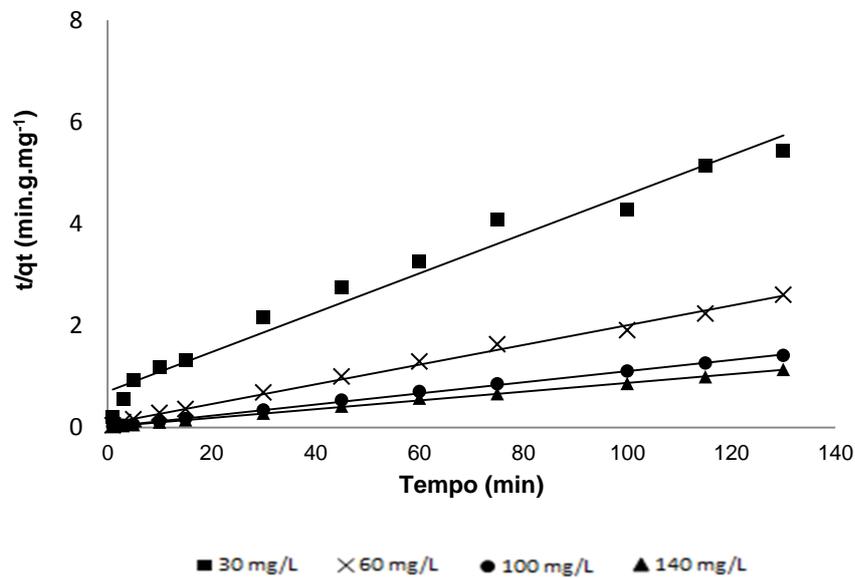


Figura 23 - Linearização da cinética de adsorção pelo modelo de pseudo-segunda ordem para o carvão ativado de coroa de abacaxi

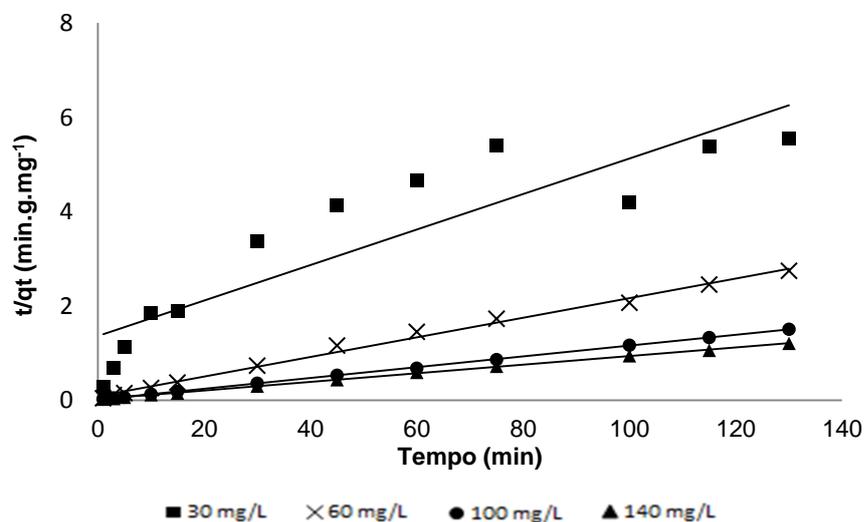


Tabela 19 - Parâmetros obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem calculados para o carvão de caroço de pêssego

C_o p-nitrofenol (mg.L ⁻¹)	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ .min. ⁻¹)	H (mg.g ⁻¹ .min. ⁻¹)	$q_{\text{experimental}}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{\text{calculado}}$ (mg.g ⁻¹)
30	0,9726	0,002 ± 0,002	0,72	23,40	25,86
60	0,9957	0,005 ± 0,002	12,90	52,40	51,79
100	0,9989	0,007 ± 0,002	62,04	90,40	91,44
140	0,9986	0,004 ± 0,002	54,35	116,40	116,57

Tabela 20 - Parâmetros obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem calculados para o carvão de coroa de abacaxi

C_o p-nitrofenol mg.L ⁻¹	R^2	K_2 (g.mg ⁻¹ .min. ⁻¹)	H (mg.g ⁻¹ .min. ⁻¹)	$q_{\text{experimental}}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{\text{calculado}}$ (mg.g ⁻¹)
30	0,8309	0,001 ± 0,004	0,73	23,90	26,55
60	0,9942	0,005 ± 0,004	11,86	48,40	48,05
100	0,9998	0,012 ± 0,004	89,05	85,90	87,24
140	0,9994	0,007 ± 0,004	76,06	106,40	107,35

Através das Figuras 22 e 23 e pelas Tabelas 19 e 20 é possível observar que, para todas as concentrações, a cinética de pseudo-segunda ordem apresentou bons coeficientes de correlação linear e, o valores de $q_{\text{calculado}}$ se aproxima muito do $q_{\text{experimental}}$ para as quatro concentrações estudadas, no caso dos dois materiais adsorventes.

Comparando os coeficientes de correlação lineares obtidos para o ajuste cinético de pseudo-primeira ordem (Tabelas 17 e 18) com os resultados obtidos para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Tabelas 19 e 20), é possível afirmar que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou melhores resultados de R^2 . Este modelo, portanto, foi o escolhido para representar a cinética dos processos adsorvivos estudados, em diferentes concentrações iniciais do contaminante p-nitrofenol. O modelo pseudo-segunda ordem remete que a etapa limitante do processo é a quimiossorção, envolvendo forças eletrostáticas de interação e de compartilhamento de elétrons de valência entre o adsorvente e o adsorvato (HO *et al.*, 2000).

Também é possível observar que a adsorção é mais rápida quanto maior for a constante da velocidade inicial de adsorção (h_2). Sendo assim, pelo modelo, o carvão ativado de coroa de abacaxi apresenta maiores velocidades iniciais de adsorção

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é adequado para descrever os processos de adsorção em questão, entretanto, por meio de um estudo mais detalhado dos ensaios cinéticos, é possível identificar o estágio que controla o processo de adsorção dos sistemas apresentados. Este estudo é feito por meio do ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados de cinética obtidos experimentalmente.

5.5.3 Modelo de difusão intrapartícula

As Figura 24 e 25 apresentam os gráficos obtidos pelo modelo de Difusão Intrapartícula e na Tabela 21 são apresentados os valores numéricos das constantes cinéticas de adsorção e coeficientes lineares encontrados com uso do modelo. Os resultados são para os dados experimentais de adsorção de *p*-nitrofenol nas diferentes concentrações iniciais (30, 60, 100 e 140 mg.L⁻¹) utilizando os carvões ativados produzidos neste trabalho.

Figura 24 - Aplicação do modelo de Difusão intrapartícula para o carvão ativado de caroço de pêssigo

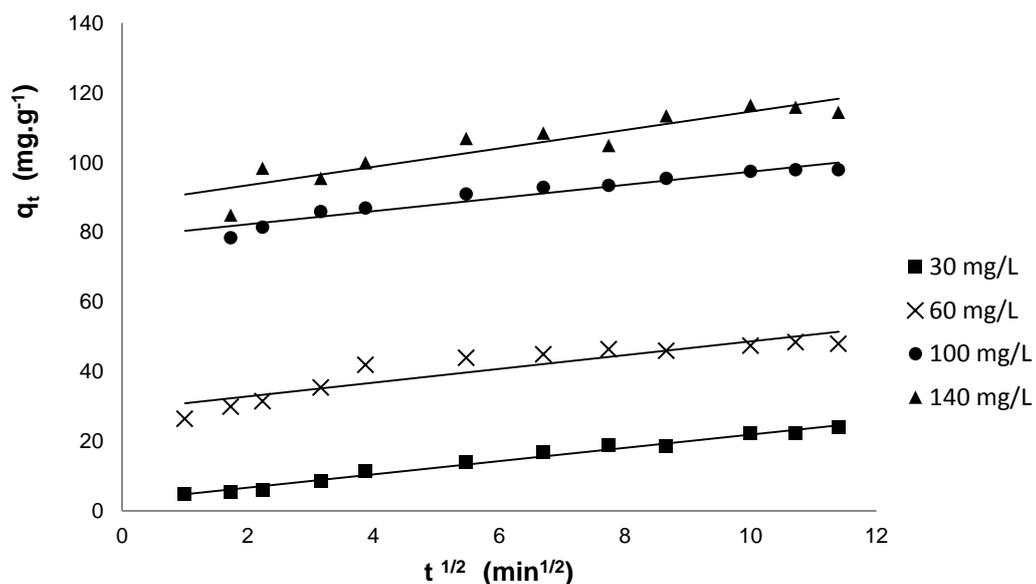


Figura 25 – Aplicação do modelo de Difusão intrapartícula para o carvão ativado de coroa de abacaxi

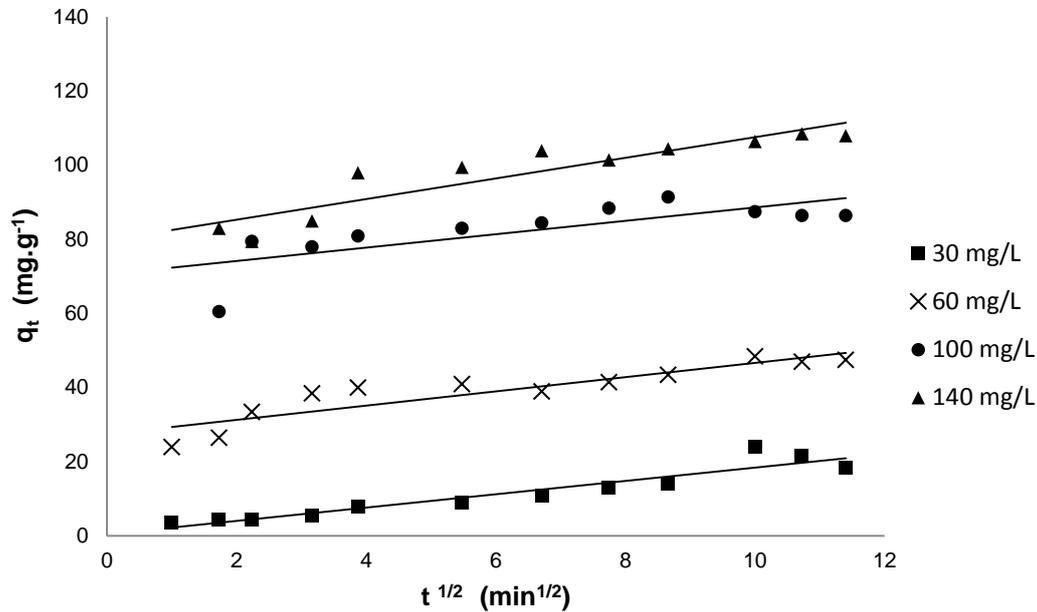


Tabela 21 – Parâmetros obtidos a partir da utilização do modelo de difusão intrapartícula

C_o p-nitrofenol (mg.L ⁻¹)	Carvão de caroço de pêssigo		Carvão de coroa de abacaxi	
	R^2	K_{DI} (min. ⁻¹)	R^2	K_{DI} (min. ⁻¹)
30	0,9832	2,261	0,9257	1,940
60	0,9175	5,713	0,8986	5,312
100	0,7023	10,801	0,7563	10,370
140	0,8517	13,468	0,8389	12,570

Pelas Figuras 24 e 25 e pela Tabela 21, constatou-se que o Modelo de Difusão Intrapartícula se ajusta aos dados experimentais do processo de adsorção nas concentrações em questão, de modo geral, obtendo bons coeficientes de correlação linear. Para definição da etapa limitante ou mais relevante para os processos adsorptivos estudados, para cada concentração inicial de *p*-nitrofenol, gerou-se as curvas para cada um dos três estágios considerados no modelo de difusão: estágio linear que começa com uma rápida difusão na superfície externa da

partícula; estágio linear de adsorção gradual; e estágio final que começa no equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa a decair devido à baixa concentração de soluto na solução. A Figura 26 apresenta um gráfico como exemplo da segregação dos estágios, neste caso, para a concentração do contaminante igual à 30 mg.L^{-1} utilizando carvão de caroço de pêsego como material adsorvente. A Tabela 22 apresenta todos os R^2 que auxiliaram na determinação da etapa limitante dos processos adsorptivos utilizados.

Figura 26 – Curvas para cada etapa de adsorção proposta do modelo de difusão intrapartícula para o carvão de caroço de pêsego (C_0 de p-nitrofenol: 30 mg.L^{-1})

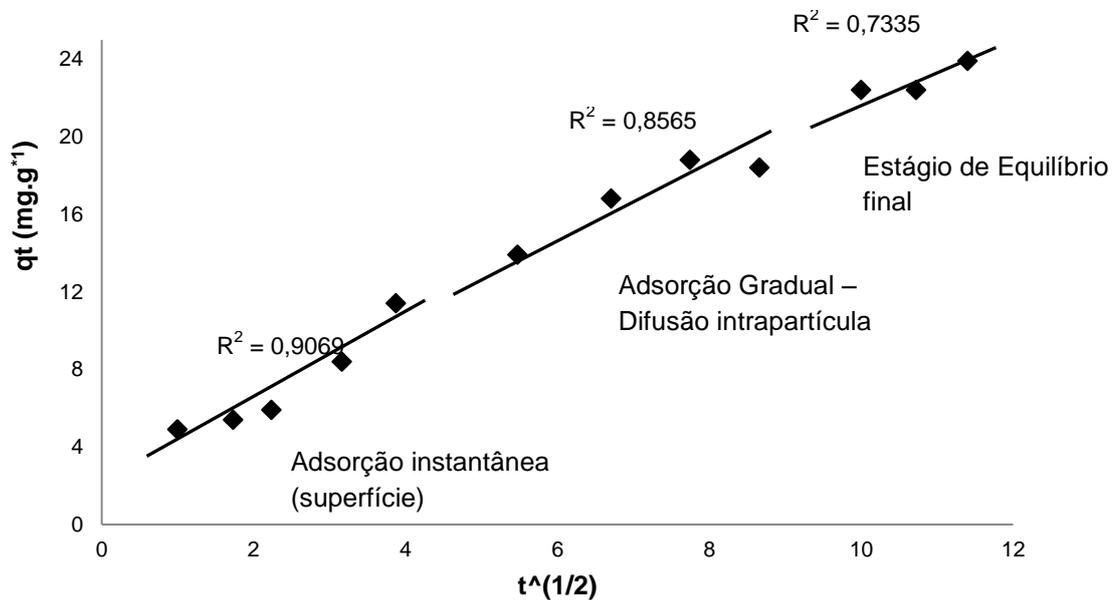


Tabela 22 - Coeficientes de correlação para cada estágio da adsorção nas diferentes concentrações do contaminante.

	Carvão de caroço de pêsego					Carvão de Coroa de Abacaxi				
	$C_{0\text{p-nitrofenol}} \text{ mg.L}^{-1}$				R^2 (Médio)	$C_{0\text{p-nitrofenol}} \text{ mg.L}^{-1}$				R^2 (Médio)
	30	60	100	140		30	60	100	140	
R^2 (Adsorção instantânea)	0,9069	0,9637	0,9512	0,6853	0,8767	0,8749	0,9502	0,7332	0,7083	0,8166
R^2 (Adsorção Gradual)	0,8565	0,8020	0,4200	0,2860	0,5911	0,9917	0,4262	0,7272	0,5043	0,6623
R^2 (Equilíbrio Final)	0,7335	0,8822	0,9069	0,2700	0,6981	0,4310	0,4473	0,5548	0,5381	0,4920

Pela análise dos R^2 presentes no gráfico do exemplo da aplicação do modelo da Figura 30 e pela Tabela 21 constata-se que, de modo geral, para os dois tipos de carvão, a etapa de adsorção instantânea é a que possui melhores valores de R^2 , sendo então a principal e limitante etapa dos processos adsorptivos deste trabalho.

Este fato corrobora com a observação que a maior parte da adsorção ocorre nos primeiros 20 minutos de iniciado o processo. Esta característica é considerada boa para carvões ativados.

5.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

5.6.1 Modelos de Langmuir e Freundlich

Os modelos de Langmuir e Freundlich para Isotermas de adsorção foram aplicados aos dados experimentais no tempo de 115 minutos visando garantir o equilíbrio de adsorção do sistema contendo carvão ativado e solução de *p*-nitrofenol.

Para avaliar o comportamento do processo adsorptivo foram construídas as curvas da capacidade adsorptiva q (mg.g^{-1}) em função da concentração de *p*-nitrofenol no equilíbrio C_e (mg.L^{-1}) e, após os cálculos e aplicação dos modelos propostos (Langmuir e Freundlich) foi possível, por comparação do ajuste e dos coeficientes de correlação, definir qual modelo melhor se ajusta aos dados experimentais. Para os dois carvões ativados deste estudo, os dados resultantes dos pontos experimentais e dos pontos teóricos definidos pelos modelos estão apresentados nos gráficos das Figuras 27 e 28.

Figura 27-Isotermas de adsorção de *p*-nitrofenol em carvão ativado de caroço de pêsego

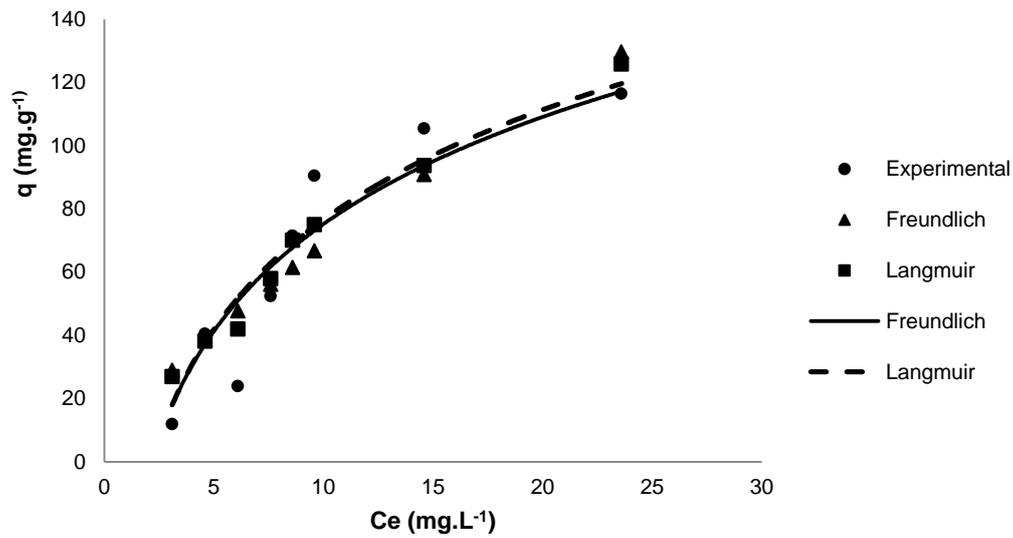
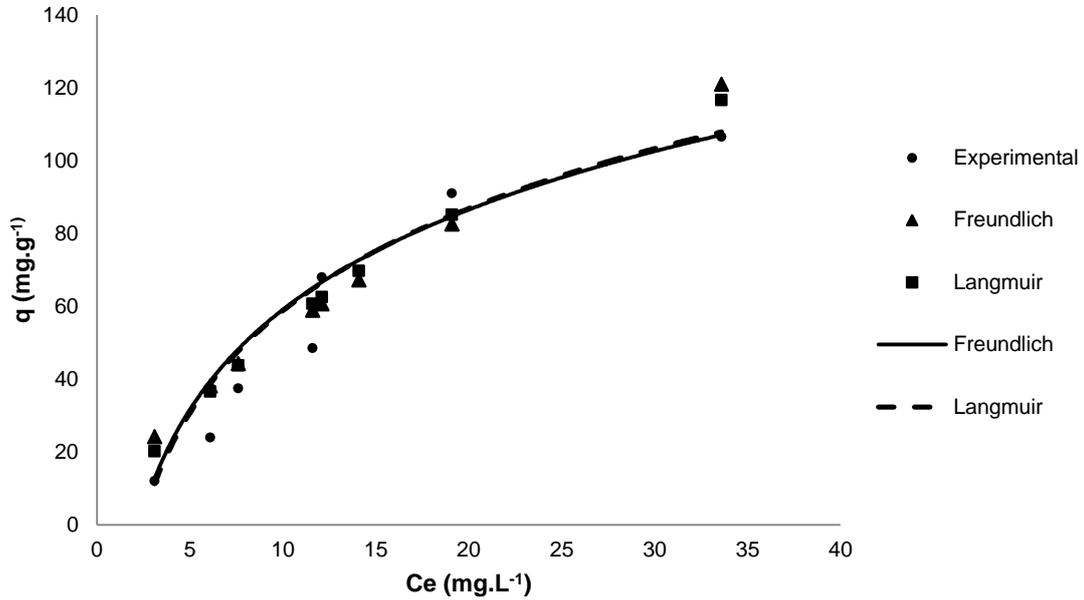


Figura 28 – Isotermas de adsorção de *p*-nitrofenol em carvão ativado de coroa de abacaxi



A Tabela 23 apresenta os parâmetros calculados para os modelos de isotermas de adsorção propostos.

Tabela 23 – Parâmetros calculados para os modelos de Langmuir e Freundlich

Adsorvente	<i>Parâmetros de Langmuir</i>			<i>Parâmetros de Freundlich</i>		
	$q_{m\acute{a}x}$	$K_{Langm.}$	R^2	$K_{freun.}$	n	R^2
Carvão ativado de caroço de pêsego	283,56	0,0338	0,9517	12,53	1,35	0,9944
Carvão ativado de coroa de abacaxi	277,36	0,0313	0,9473	10,77	1,45	0,9871

Pode-se observar pelos gráficos das Figuras 27 e 28 que as curvas das isotermas experimentais apresentam forma convexa (adsorção favorável) e grande similaridade com as curvas dos modelos em questão. Pelos dados dos parâmetros presentes na Tabela 23, os modelos de Langmuir e Freundlich possuem um bom ajuste aos dados experimentais, os dados obtidos experimentalmente e os teóricos obtidos através do uso de modelagem se aproximam de forma satisfatória. Foram obtidas relevantes capacidades máximas de adsorção ($q_{m\acute{a}x}$) 283,56 e 277,36 mg.g⁻¹ para os carvões ativados de caroço de pêsego e coroa de abacaxi, respectivamente. Ainda de acordo com a Tabela 23, o modelo que possui os melhores coeficientes de correlação e melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Freundlich. Pode-se dizer que a adsorção de *p*-nitrofenol nos carvões estudados, nas condições de trabalho executadas segue este modelo.

Segundo Muranaka (2010) o modelo de Freundlich é muito usado para adsorventes que apresentam superfície de adsorção mais heterogêneas (sítios de adsorção energeticamente diferentes) O modelo sugere que a adsorção ocorre com formação de multicamadas (energias de adsorção diferentes) com interação química entre as moléculas adsorvidas.

Em relação à capacidade adsortiva dos materiais adsorventes estudados e, para fins comparativos, a Tabela 24 apresenta valores de capacidade adsortiva máxima ($q_{m\acute{a}x}$) calculada para outros adsorventes encontrados na literatura na remoção de *p*-nitrofenol e a Tabela 25 apresenta comparativo de capacidade adsortiva obtidos pontualmente para algumas concentrações iniciais de contaminantes fenólicos.

Tabela 24 – Valores de capacidade adsorptiva máxima q (mg.g^{-1}) calculados para a adsorção de p-nitrofenol em materiais adsorventes encontrados na literatura

Adsorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg.g^{-1})	Referência
Carvão ativado de caroço de pêssego	283,56	Este trabalho
Carvão ativado de coroa de abacaxi	277,36	Este trabalho
Argila montmorilonita	122,09	OUARD <i>et al.</i> , 2019
Carvão magnetizado	116,0	RONG e HAN, 2019
Biochar de microalgas	204,8	ZHENG <i>et al.</i> , 2017
Sais Metalicos	310,0	CHEN <i>et al.</i> , 2017

Tabela 25 – Valores de capacidade adsorptiva q (mg.g^{-1}) para a adsorção de compostos fenólicos em diversos materiais adsorventes encontrados na literatura

Adsorvente	C_o (mg.L^{-1})	q (mg.g^{-1})	Referência
Carvão ativado de caroço de pêssego	100	97,65	Este trabalho
Carvão ativado de coroa de abacaxi	100	93,15	Este trabalho
Carvão ativado de casca de amendoim	100	55,8	SILVA <i>et al.</i> , 2018
Carvão Ativado de casca de banana	100	23,2	NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2012
Carvão ativado de Mesocarpo de coco verde	100	35,15	SILVA e DUARTE, 2011
Grãos defeituosos de café secos	500	30,0	CLARK, 2010
Betonita organomodificada	100	5,96	SENTURK <i>et al.</i> , 2009
Casca de Algodão carbonizada	40	16,0	SATHISHKUMAR <i>et al.</i> , 2008

Pela observação das Tabelas 24 e 25 é possível constatar que, para os dois carvões ativados deste trabalho, tanto os $q_{\text{máx}}$ obtidos através de modelo matemático, quanto os obtidos experimentalmente, foram interessantes quando comparados a outros materiais adsorventes estudados.

5.7 DESSORÇÃO

5.7.1 Capacidade de Dessorção e Taxa de Recuperação

Os resultados para os experimentos de dessorção são apresentados em termos de Taxa de Recuperação (TR) de *p*-nitrofenol e capacidade de Dessorção (Q_{De}). A relação das taxas de recuperação ao longo dos intervalos de tempo transcorrido após início dos processos de dessorção são apresentados nas Figuras 29 e 30.

Figura 29 – Taxa de Recuperação (%) de *p*-nitrofenol por dessorção nas três temperaturas propostas (carvão ativado de caroço de pêsseso)

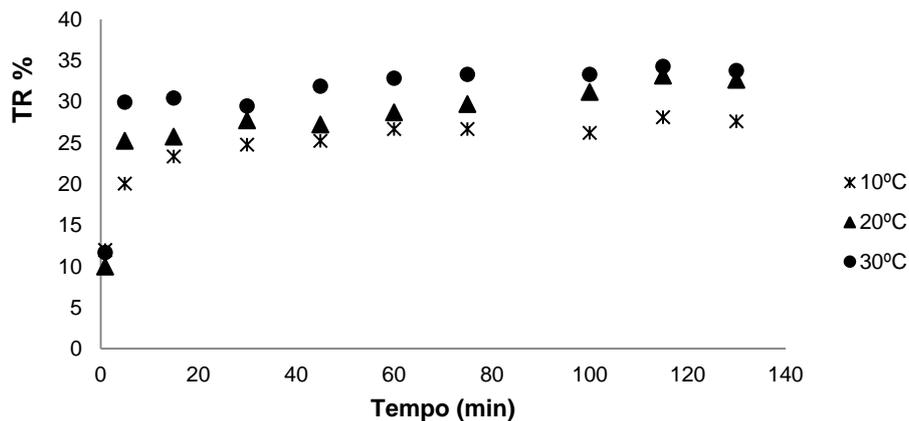
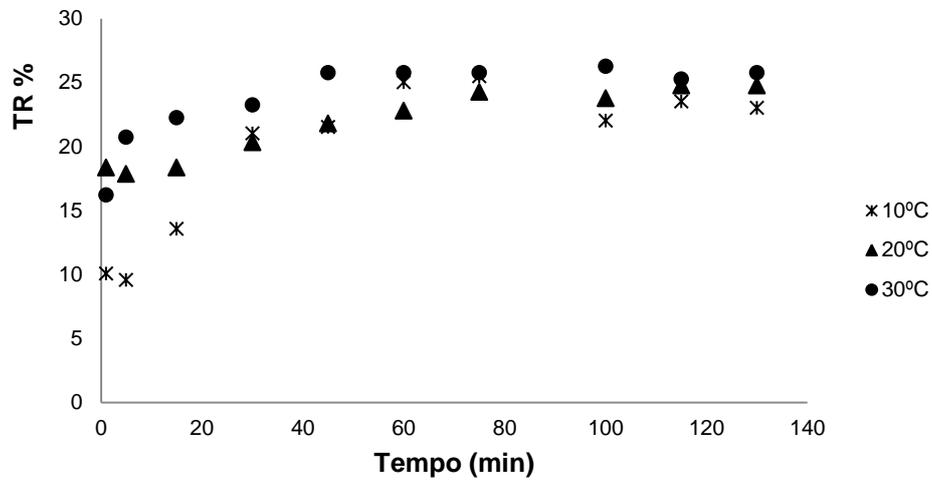


Figura 30 – Taxa de Recuperação (%) de *p*-nitrofenol por dessorção nas três temperaturas propostas (carvão ativado de coroa de abacaxi)



Em termos de capacidade de dessorção (Q_{De}) os resultados para os dois carvões estudados estão dispostos nos gráficos das Figuras 31 e 32.

Figura 31 – Capacidade de dessorção *versus* tempo transcorrido nas três temperaturas propostas (carvão ativado de caroço de pêsego)

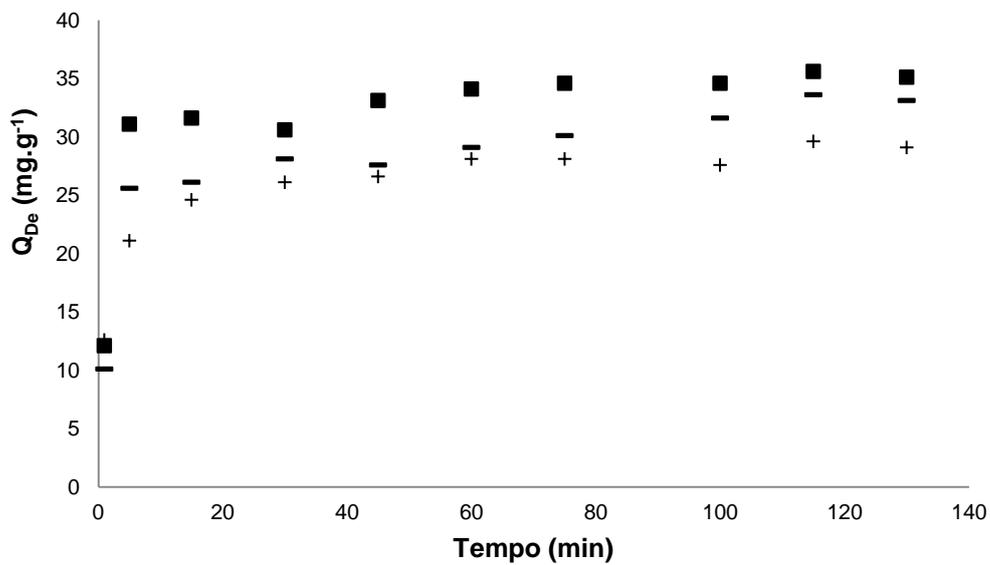
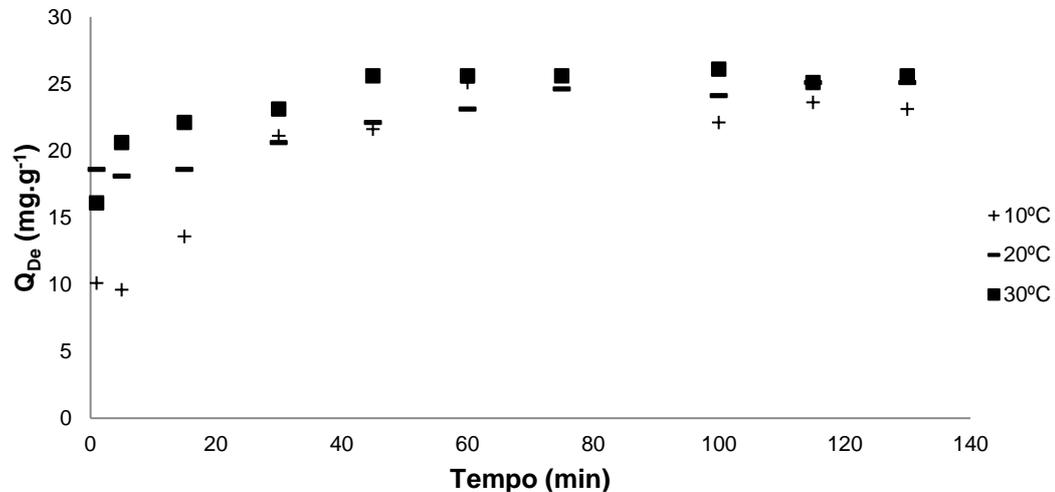


Figura 32 – Capacidade de dessorção *versus* tempo transcorrido nas três temperaturas propostas (carvão ativado de coroa de abacaxi)



A partir dos dados obtidos experimentalmente e da construção dos gráficos das Figuras 29 e 30, foi constatado que para o carvão da caroço de pêsseso, a maior taxa de recuperação foi de 34,26% à 30 °C depois de transcorridos 115 minutos do início do experimento de dessorção. O $Q_{\text{Dessorção}}$ neste ponto foi de 35,5 mg.g^{-1} (Figura 31). Para o carvão de coroa de abacaxi, a maior taxa de recuperação foi de 26,26% à 30 °C depois de transcorridos 100 minutos do início do experimento de dessorção, O $Q_{\text{Dessorção}}$ neste ponto foi de 26,1 mg.g^{-1} (Figura 32).

Pela análise dos gráficos das Figuras 29 a 32, observa-se também, que as capacidades de dessorção (Q_{De}) e as Taxas de Recuperação (TR%) apresentaram valores levemente maiores para temperaturas do sistema mais altas (maiores Q_{De} e TR% para maiores temperaturas de experimento).

De forma análoga à adsorção, a maior parte da dessorção ocorre nos primeiros 20 minutos e o sistema entra em equilíbrio a partir dos 100 minutos de iniciado o processo.

A Tabela 26 apresenta alguns valores de taxa de recuperação encontrados na literatura.

Tabela 26 – Taxa de Recuperação para diversos materiais adsorventes

Processo	Taxa de Recuperação	Referência
Dessorção	34%	Este trabalho
Floculação Iônica	90%	CAVALCANTE 2016
Eletro-peroxidação	95%	ZHAN <i>et al.</i> , 2016
Regeneração térmica + gaseificação	52 à 79%	ROMAM, <i>et al.</i> 2013
Dessorção	9,8 %	SURESH <i>et al.</i> , 2013

Para os dois carvões ativados estudados, diferentemente dos processos de adsorção, os resultados da dessorção ficaram abaixo do esperado, necessitando de estudos mais abrangentes e possíveis otimizações, sendo considerados baixos quando comparados com outros processos de recuperação do contaminante existentes (Tabela 26).

6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após estudos e análises realizadas e, a partir dos resultados obtidos concluiu-se que o rendimento percentual final da produção do carvão ativado produzido foi de 72,03% para a caroço de pêssgo e 61,24% para a coroa de abacaxi. Os carvões foram considerados com relevante área superficial (912,31 e 857,92 m².g⁻¹, respectivamente para os carvões ativados de caroço de pêssgo e coroa de abacaxi) sendo majoritariamente microporosos.

Para os dois carvões, as maiores capacidades adsorptivas foram obtidas na faixa ácida de pH (2 - 6), sendo escolhido o pH 5,5 para as análises que sucederam devido a este valor ser o pH que a solução de *p*-nitrofenol apresenta naturalmente.

No estudo da concentração, para os dois adsorventes estudados, constatou-se que à medida que a concentração do adsorvente aumenta, ocorre um aumento na porcentagem de remoção e uma diminuição na capacidade adsorptiva. A interseção entre as curvas foi no 3º ponto (concentração do adsorvente igual a

1,0 g.L⁻¹), sendo obtidos bons valores de capacidade adsorptiva (88,4 e 83,9 mg.g⁻¹) e porcentagem de remoção altas iguais a 88,4% e 83,9% para os carvões ativados de caroço de pêsego e coroa de abacaxi, respectivamente.

Nos estudos cinéticos iniciais a adsorção foi rápida e favorável, apresentando uma maior taxa de remoção nos primeiros 20 minutos e a aproximadamente 100 minutos de iniciado o processo, atingiu-se o equilíbrio.

Para o planejamento fatorial, no caso da adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de caroço de pêsego, a maior capacidade adsorptiva foi de 97,65 mg.g⁻¹ obtida nos níveis de granulometria < 0,6 mm, temperatura do experimento 30°C, velocidade de agitação de 150 rpm e calcinação à 550 °C. Apenas os efeitos principais velocidade de agitação, granulometria do adsorvente e temperatura do experimento foram estatisticamente significativos para o processo de adsorção. O efeito principal temperatura de calcinação para a produção do carvão ativado não foi significativo estatisticamente assim como nenhum dos efeitos de interação.

Para o planejamento fatorial realizado utilizando carvão ativado produzido a partir da coroa do abacaxi, a maior capacidade adsorptiva foi de 93,15 mg.g⁻¹ obtida nos níveis de granulometria < 0,6mm, temperatura de calcinação 550 °C, temperatura do experimento igual a 10 °C e velocidade de agitação 150 rpm. Os efeitos principais temperatura de calcinação, granulometria e velocidade de agitação, assim como os efeitos de interação temperatura de calcinação *versus* velocidade de agitação (TC * VA), granulometria *versus* temperatura de calcinação (G * TC) e temperatura de calcinação *versus* temperatura do experimento (TC * TE) foram estatisticamente significativos. O efeito principal temperatura de realização do experimento não foi significativo estatisticamente.

Em relação aos modelos matemáticos construídos para a previsão de valores da capacidade adsorptiva, no caso dos dois carvões ativados produzidos, conclui-se que os modelos gerados possuem um bom ajuste aos dados experimentais obtidos.

A cinética de adsorção demonstrou que, para os dois carvões, o modelo de pseudo-segunda ordem é o que mais se ajusta aos dados experimentais, sugerindo forças de natureza química entre o adsorvente e o adsorvato e, pelo modelo de difusão intrapartícula a etapa que limita o processo adsorptivo é a etapa inicial instantânea.

O estudo de equilíbrio de adsorção apresentou o modelo de Freundlich como o modelo escolhido para representar os dados experimentais para os adsorventes

em questão, remetendo a natureza heterogênea da superfície dos carvões, formação de multicamadas e quimiossorção.

Os ensaios de dessorção revelaram baixos índices e taxas de recuperação do contaminante necessitando de estudos mais abrangentes e otimizações.

De modo geral, pelos bons resultados de caracterização como área superficial, volume e raio de poro assim como pelas boas capacidades adsorptivas, os carvões ativados produzidos apresentaram boa eficiência na remoção de *p*-nitrofenol dos efluentes sintéticos. Estudos futuros e a continuidade das etapas investigativas podem enquadrar a utilização industrial dos carvões ativados produzidos.

7. PERSPECTIVAS, AÇÕES E ESTUDOS FUTUROS

Levando em consideração os estudos desenvolvidos neste trabalho de pesquisa e, sendo os carvões ativados produzidos a partir de caroço de pêssego e coroa de abacaxi considerados com bom potencial para remoção de *p*-nitrofenol por meio de processos adsorptivos, algumas etapas futuras são sugeridas para a sequência do desenvolvimento dos materiais adsorventes estudados neste trabalho.

Sugestão de estudo e etapas futuras:

- Experimentação dos processos adsorptivos com os carvões em leito-fixado
- Otimização dos processos dessorptivos e de recuperação
- Utilização de efluentes reais nos ensaios experimentais
- Estudo de associação entre os carvões produzidos e carvões existentes
- Impactos comerciais e ambientais de produção

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAHDOD, A.; ASRI, S.; SAOIABI, A.; CORADIN, T.; LAGHZIZIL A. **Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: Kinetic process and impact of the surface properties.** Water Research, v.43, p. 313-318, 2009.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Ed. Unicamp, 2007.

BENMAHDI, F.; SEMRA, S.; HADDAD, D.; MANDIN, P.; KOLLI, M.; BOUHELASSA, M. **Breakthrough Curves Analysis and Statistical Design of phenol adsorption on Activated Carbon.** Chemical Engineering & Technology, v. 42, p. 355–369, 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 518, de 25 de março de 2004. Brasília, DF, 2004.

BOEHM, H. P. **Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment,** Carbon, v. 40, p. 145-149, 2002.

BROWN, N. W.; ROBERTS, E. P. L.; GARFORTH, A. A.; DRYFE, R. A. W. **Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with Crystal violet dye.** Electrochimica Acta. v. 49, n. 20, p. 3269-3281, 2004.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. **Reparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café.** Quim. Nova, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 2008.

CARVALHO, C.; SANTOS, C. E.; KIST B. B.; TREICHEL, M.; FILTER, C. F. **Anuário Brasileiro da Fruticultura - Brazilian Fruit Yearbook. 2017.** Editora Gazeta, 2018.

CARVALHO, D. S. **Estudo da dessorção seletiva do corante reativo em carvão ativado.** Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em engenharia química tecnológica da Universidade Estadual de Maringá (PPGEQT-UEM), 2013.

CAVALCANTE, P. R. M. **Remoção de fenol de efluentes aquosos utilizando floculação iônica.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

CAVALCANTE JR, C.L. **“Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial.** Universidade Federal do Ceará (UFCE), 1998.

CLARK, H. L. M. **Remoção de Fenilamina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café.** Dissertação de Mestrado. Programa de pós Graduação em Química, PPGQ-UFMG, 2010.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** Dissertação de Mestrado. Programa de pos graduação em engenharia química da Universidade Federal de Santa Catarina, PPGEQ-UFSC, 2003.

COUTINHO, B.M.F.; GOMES, S.A.; TEIXEIRA, G.V. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno,** Química Nova, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

CHEN, J.; SUN X.; LIN, L.; DONG, X.; HE, Y. **Adsorption removal of o-nitrophenol and p-nitrophenol from wastewater by metal-organic framework Cr-BDC.** Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 25, p. 775-781, 2017.

CRUZ JUNIOR, O. F. **Produção De Carvão Ativado A Partir De Produtos Residuais De Espécies Nativas Da Região Amazônica.** Dissertação de mestrado. Programa de Pos-Graduacao em Engenharia Mecanica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (PPGEM - UTFPR) 2010.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Embrapa Mandioca e Fruticultura. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Abacaxi: Cultivos,** 2017.

ENNIYA, I.; RGHIOUI, L.; JOURANI, A. **Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels.** Sustainable Chemistry and Pharmacy, v. 7, Pag. 9-16, 2018.

ESQUERRE, K. R.; BANDEIRA, A. A.; BORGES, R. B. A. **Regulamentação sobre o tratamento e a disposição final de efluentes industriais: avaliação do gerenciamento de efluentes no Polo Industrial de Camaçari – Estado da Bahia.** Revista Direito Ambiental e Sociedade, v. 8, n. 2, p. 121 – 148, 2018.

FELIX, E. S.; LIMA, A. R. S.; VIANA H. J.; OLIVEIRA, A. L.; LINS, H. T. **Logística de hortifrútiis - um estudo de caso sobre a cadeia de suprimentos de frutas, legumes e verduras em uma filial de atacarejo da cidade de Juazeiro do Norte-CE.** Congresso Latino-Americano de Administração e negócios – CONLAAN. 2017.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.** Dissertação de Mestrado. PPGEQ- UFSC, 2005.

FERREIRA, P.C. **Estudos sobre a adsorção do corante Reativo Preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão.** Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais, Universidade Estadual de São Paulo, USP, 2011.

GUO, P.; TANG, ZENG, G.; HUANG B.; DONG, H.; ZHANG Y. ZHOU, Y.; DENG, Y. TAN, S. **Catalytic reduction-adsorption for removal of p-nitrophenol and its conversion p-aminophenol from water by gold nanoparticles supported on**

oxidized mesoporous carbon. Journal of Colloid and Interface Science, v. 469, p 78-85, 2016.

HO, Y.S.; MCKAY, G.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. **Study of the sorption of divalent metal ions on to peat.** Ads. Sci. Technol., v. 18, n. 7, p. 639-650, 2000.

HONG, C.; ZHANG, W.; PAN, B.; LVA, L.; HANA, Y.; ZHANG, Q. **Adsorption and desorption hysteresis of 4-nitrophenol on a hyper-cross-linked polymer resin nda-701.** Journal of Hazardous Materials, v. 168, p.1217–1222,2009

HOPPEN, M. I. **Adsorção e dessorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado de casca de coco de babaçu in natura e funcionalizado com HNO₃.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (PPGCTA-UTFPR), 2017.

HUONG, P. T.; LEE, B. K.; KIM, J.; LEE, H. **Nitrophenols removal from aqueous medium using Fe-nano mesoporous zeolite.** Materials & Design, v. 101, p. 210-217, 2016.

KATSOU, E.; MALAMIS, S.; TZANOUDAKI, M.; HARALAMBOUS, K. J.; LOIZIDOU, M. **Regeneration of natural zeolite polluted by lead and zinc in wastewater treatment systems.** Journal of Hazardous Materials, v. 189, p. 773–786, 2011.

KEITH, K.H.; CHOY, J.F.; POTER, G.M. **Intraparticle Diffusion in Single and Multicomponent Acid Dye Adsorption from Waster onto Carbon.** Chemical Engineering Journal, v. 103, p. 133-145, 2004.

KELM, M. A. P.; SILVA JÚNIOR M. J.; HOLANDA S. H. B, ARAUJO, C. M. B., MOTTA SOBRINHO, M.A. ASSIS FILHO R. B. **Remoção de corante azo através de adsorção com carvão produzido por gaseificação de retalhos de madeira.** 12º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Anais. 2018.

KIST B. B.; CARVALHO, C.; SANTOS, C. E.; TREICHEL, M. **Anuário Brasileiro da Fruticultura Brazilian Fruit Yearbook. 2018.** Editora Gazeta, 2018.

KRUPPA, N.E., CANNON, F.S. **Pore Structure Versus Dye Adsorption,** J. Am. Water Association, v. 88, p. 94, 1996.

KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M. **Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review.** Materials, v. 7, n. 1, p. 333-364, 2014.

LIMA, V. N. **Estudo da degradação/mineralização de p-nitrofenol via processos fenton e foto-fenton.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (PPGEQ – UFPE). 2016

LINHARES, F. A.; MARCILIO, N. R.; MELO, P. J. **Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química.** Scientia cum industria, v.4, n. 2, p. 74-79, 2016.

LIU, B. **Adsorption of phenol and p-nitrophenol from aqueous solutions on metal-organic frameworks: effect of hydrogen bonding.** Journal of Chemical & Engineering, v. 59, n. 5, p. 1476-1482, 2014.

MADAIL, J. C. M. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica.** EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2019.

MAIA, D. A. S.; SAPAG, K.; TOSO, J. P.; LÓPEZ, R. H.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE C. L.; ZGRABLICH, G. **Characterization of activated carbons from peach stones through the mixed geometry model.** Microporous and Mesoporous Materials. v. 134, p. 181-188, 2010.

MALDONADO, P. S. V.; MONTOYA, V. H.; MORAN, M. M. **Plasma-surface modification vs air oxidation on carbon obtained from peach stone: Textural and chemical changes and the efficiency as adsorbents.** Applied Surface Science. v. 384, p. 143-151. 2016.

MERCK. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ - de acordo com a NBR 14725-4:2014, revisada em 02/02/2018. 2018.

MURANAKA, C. T. **Combinação de Adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol.** Tese de doutorado. São Paulo - SP: USP, 2010.

NASCIMENTO, G. E.; DUARTE, M. M. M. B. ; SILVA, D. J. B. O.; BARBOSA, C. M. B. M. ; CAMPOS, N. F. **Avaliação da capacidade adsortiva do Carvão Ativado produzido a partir de Casca de Banana na remoção de fenol presente em soluções aquosas.** 9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção e 1º Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção, 2012.

NOBREGA, M. A. S.; CUNHA D. A. S.; CABRAL, M. R. P.; SANTIAGO E. F. **Impactos Ambientais Perceptíveis em Ecossistemas Urbanos e os Índices de Qualidade da Água.** Ensaios e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde Cienc. Biol. Agrar. Saúde, v. 18, n. 4, p. 195-203, 2014.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T; DE PAULA, V. F.; NASCIMENTO JR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. **Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta.** Revista Virtual de Química, v. 9, n. 3, 2017.

OLIVEIRA, F.M.; COELHO, L.M.; MELO, E. I. **Avaliação de processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno.** Revista Matéria, v 23, n. 04, 2018.

OUARDI, M.; LAABD, M.; OUALID, H. A.; BRAHMI, Y.; ABAAMRANE, A.; ELOUAHLI, A.; ADDI ,A.; LAKNIFLI, A. **Efficient removal of p-nitrophenol from water using montmorillonite clay: insights into the adsorption mechanism, process optimization, and regeneration.** Environmental Science and Pollution Research. v. 26, p.19615 – 19631, 2019.

PENG, S. S.; LING, N. S.; ROHANA, A. **Kinetics of Biodegradation of Phenol and p-nitrophenol by Acclimated Activated Sludge**. Journal of Physical Science, v. 29, p. 107-113, 2018.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO L. H. C. **Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde**. Revista de Ciência e Saúde Coletiva, v. 22 n.10, 2017.

RASHWAN, W. E.; GIRGIS, B. S. **Adsorption Capacities of Activated Carbons Derived from Rice Straw and Water Hyacinth in the Removal of Organic Pollutants from Water** Adsorption Sci. Technol. v.22, p. 03, 2014

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. B. **Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo bf-2r**. Química Nova, v.. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROMÁN, S.; LEDESMA, B.; GONZÁLEZ, J.F.; AL-KASSIRB, A.; ENGOA, G. ÁLVAREZ-MURILLOA, A. **Two stage thermal regeneration of exhausted activated carbons. Steamgasification of effluents**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.103 p. 201-206, 2013.

RONG, Y.; HAN, R. **Adsorption of p-chlorophenol and p-nitrophenol in single and binary systems from solution using magnetic activated carbon**. Korean Journal of Chemical Engineering, v. 36, p. 942–953, 2019.

RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. **John Wiley & Sons**, p. 432, 1984.

SALES, P. B. P. **Desenvolvimento de adsorventes para remoção de benzotiofeno**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (PPGEQ – UFPE), 2015.

SANTANA, S. A. A.; BARBOSA, C. S; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. **Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (eichhornia crassipes): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico**. Química Nova, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

SANTOS, C. S. L. **Aplicação do processo de eletrodialise na remoção de cromo em efluente sintético advindo de biorreator anaeróbio**. Dissertação de Mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (PPGEQ – UFU), 2016.

SANTOS, G. L. G. **Desenvolvimento e aplicação de método de dessorção química para determinação de BTEX em ar ambiente de postos de combustíveis utilizando cromatografia a gás**. Tese de doutorado. Programa de pós graduação em química da Universidade Federal da Bahia (PPGQ-UFBA), 2014.

SATHISHKUMAR, M.; BINUPRIYA A. R.; KAVITHA, D.; SELVAKUMAR, R.; SHEEMA, K. K.; CHOI, J. G.; YUN S. E.; **Organic micro-pollutant removal in liquid-phase using carbonized silk cotton hull**. Journal of Environmental Sciences, v. 20, p. 1046–1054, 2008.

SCHIMPF, S.; LOUIS, C.; CLAUS, P. **Ni/SiO₂ catalysts prepared with ethylenediamine nickel precursors: Influence of the pretreatment on the catalytic properties in glucose hydrogenation**, Applied Catalysis. v. 318, p. 45–53, 2007.

SEBRAE, Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **O cultivo e o mercado do abacaxi**, 2019.

SENTURK, H.B.; OZDES, D.; GUNDOGDU, A.; DURAN C.; SOYLAK, M. **Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: equilibrium, kinetic and thermodynamic study**. Journal of Hazardous Material, v. 172, p. 353-362 2009

SHAN, D.; DENG, S.; ZHAO, T.; WANG, B.; WANG, Y.; HUANG, J.; YU, G.; WINGLEE, J.; WIESNER, M. R. **Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling**. Journal of Hazardous Materials. v. 305, p. 156–163. 2016.

SHAOQING, Y.; JUN, H.; JIANLONG, W. **Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO₂ nanoparticles**. Radiation Physics and Chemistry, vol. 79, pag 1039-1046, 2010.

SILVA, D. J. B. O.; DUARTE, M. M. M. B. **Avaliação da capacidade adsorptiva do carvão ativado produzido a partir de mesocarpo de coco verde na remoção de fenol presente em soluções aquosas**. 6º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo, anais do evento, 2011.

SILVA, T; BARBOSA, C.; GAMA, B.; NASCIMENTO, G. ; DUARTE, M. **Agregação de valor à resíduo agroindustrial: remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim**. Revista Materia-R, v. 23, p. 1-17, 2018.

SURESH, S.; SRIVASTAVA, V. C.; MISHRA, I. M. **Studies of adsorption kinetics and regeneration of aniline, phenol, 4-chlorophenol and 4-nitrophenol by activated carbono**. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, v. 19, p. 195–212, 2013.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Chemical Engineering Monographs. Kodansha, 1990.

TEIXEIRA, S. **Pêssego - classificações, exigências, características e principais cultivares**. Centro de Produções Técnicas – CPT, Ed. CPT, v. único, 2019.

TONUCCI, M. C. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em

Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto (PPGEA - UFOP), 2014.

TORRELLAS, Á. S.; MARTINEZ, M. M.; GOMES, H. T.; OVEJERO, G.; GARCÍA, J. **Enhancement of p-nitrophenol adsorption capacity through N₂-thermal-based treatment of activated carbons.** Applied Surface Science, p. 424-434, 2017.

VARGAS, A.M.M. **Preparação e caracterização de carvões ativados obtidos a partir de vagens de Flamboyant(Delonix regia) mediante ativação química com NaOH.** Dissertação de mestrado. Programa de Pos-Graduação em Química da Universidade Estadual de Maringá (PPGQ – UEM), 2010.

WANG, N.; HAO, L.; CHEN, J. ZHAO, Q.; XU, H. **Adsorptive removal of organics from aqueous phase by acid-activated coal fly ash: preparation, adsorption, and Fenton regenerative valorization of “spent” adsorbent.** Environmental Science and Pollution Research, v. 25, p. 12481–12490. 2018.

WANYONYI, W. C.; ONYARI, J. M.; SHIUNDU, P. M. **Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solutions Using Roots of Eichhornia crassipes: Kinetic and Equilibrium Studies,** Energy Procedia. v. 50. P. 862 – 869, 2014.

XIONG, Z.; ZHANG, H.; LAI, B; YAO, G. **Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: A review.** Chemical Engineering Journal, v. 359, p. 13-31, 2019.

YADAV, M. K.; SHORT, M. D.; GERBER, C.; AWAD, J.; AKKER, B. V. D.; SAINT, C.P. **Removal of emerging drugs of addiction by wastewater treatment and water recycling processes and impacts on effluent-associated environmental risk.** Science of The Total Environment. v. 680, p. 13-22, 2019.

ZHAN, J.; WANG, H.; PAN, X.; WANG, J.; YU, G.; DENG, S.; HUANG J.; WANG. B.; WANG. Y. **Simultaneous regeneration of p-nitrophenol-saturated activated carbon fiber and mineralization of desorbed pollutants by electroperoxone.** Process Carbon. v.101, p. 399 – 408, 2016.

ZHANG, X.; YANG, Y. S.; YING L. Y. WEN P.P. **Bioaugmented soil aquifer treatment for P-nitrophenol removal in wastewater unique for cold regions.** Water Research. v. 144, p. 616-627, 2018.

ZHENG, H; Guo W; LI, S. ; CHEN Y. WU, Q.; Feng X. YIN R. HO, H. S.; REN, N. ; CHANG S. **Adsorption of p-nitrophenols (PNP) on microalgal biochar: Analysis of high adsorption capacity.** Bioresource Technology, v. 244, p. 1456-1464, 2017.