



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Carvão ativado do mesocarpo do coco verde –  
produção, otimização e aplicação na adsorção do  
corante *Remazol black B*

**Eden Cavalcanti de Albuquerque Júnior**

Recife - PE  
Março, 2002

**Eden Cavalcanti de Albuquerque júnior**

Carvão ativado do mesocarpo do coco verde –  
produção, otimização e aplicação na adsorção do  
corante *Remazol black B*

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em  
Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química  
da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito  
parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.  
Área de concentração: Meio Ambiente

Orientador: Prof<sup>a</sup> D.Sc. Maria Fernanda Pimentel  
Universidade Federal de Pernambuco

Co-Orientador: Prof<sup>o</sup> D.Sc. Emerson Freitas Jaguaribe  
Universidade Federal da Paraíba

Recife

Departamento de Engenharia Química

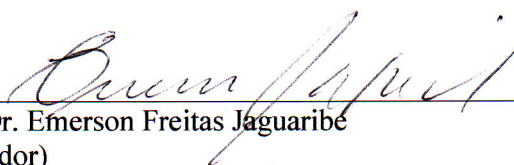
2002

Dissertação de mestrado defendida e aprovada em 18 (dezoito) de março de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



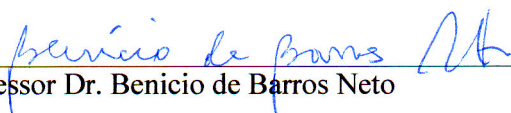
---

Professora Dra. Maria Fernanda Pimentel Avelar  
(Orientadora)



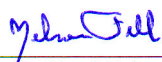
---

Professor Dr. Emerson Freitas Jaguaribe  
(Co-orientador)



---

Professor Dr. Benicio de Barros Neto



---

Professor Dr. Nelson Medeiros Filho

Dedico...  
a DEUS, como forma de minha gratidão para com Ele, a minha filha  
(Maria Eduarda) pelos momentos de ausência em sua vida dedicados a este  
trabalho e principalmente aos meus orientadores Fernanda Pimentel e  
Emerson Jaguaribe.

Ninguém pode impedir o triunfo certo de quem tem fé invencível na sua missão.

**O. S. Marden**

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus por operar uma mudança tão significativa em minha vida;
- Aos meus pais (Éden e Zéza) por terem me dado o apoio tão necessário nestes dois últimos anos, sem eles eu não teria chegado até aqui;
- Ao professor Alexandre Shuller, pela oportunidade de retornar aos estudos;
- À CPG Eng. Química, em nome do prof<sup>o</sup>. Dr. César Abreu pela oportunidade e apoio;
- Aos meus orientadores, prof<sup>a</sup> Dra Maria Fernanda Pimentel e o prof<sup>o</sup> Dr. Emerson Freitas Jaguaribe, pela amizade, pelos ensinamentos indispensáveis a minha formação, pela eterna exigência e perfeccionismo a toda hora;
- Aos companheiros de trabalho do laboratório de carvão ativado, João Pessoa;
- Aos professores e alunos do LAQA, laboratório de química analítica da UFPB, em especial aos professores Mário e Tereza;
- À equipe do laboratório de microalgas (LEMI-ITEP), pela oportunidade de trabalhar com HPLC e com a microcistina-LR: Renato, Eduardo e Janaina;
- A minha amiga e companheira de trabalho em João Pessoa: Luciana Medeiros;
- Aos meus irmãos, Erick, Ericka e Elaine eu agradeço por todos os momentos que compartilhamos juntos;
- Ao MEU AMIGO Ivan Dornelas..., que paciência! Heim!... Obrigado por compartilhar meus problemas, tristezas e alegrias;
- A todos os professores do curso de mestrado, pela amizade, respeito e confiança;
- Ao LAMSA em nome da professora Silvia, pela oportunidade de realizar as análises de cinzas dos carvões;
- À professora Dra. Meuris Gurgel C. da Silva, UNICAMP, pelas análises de superfície dos carvões ativados;
- Ao laboratório de microbiologia da UFPE, pela oportunidade de utilizar sua mesa agitadora;
- A professora Dra. Celmy por todos esses anos de convivência, incentivo profissional, amizade e respeito mútuo, muito obrigado por tudo... TE AMO;
- À amiga Paula Tereza... somos amigos a pelo menos três meses mais para mim parece dez anos, muito obrigado por tudo, te adoro;
- A professora Dra. Valdinete Lins pela confiança depositada em mim e acima de tudo por ter me dado a oportunidade de finalizar esta dissertação, MUITO OBRIGADO;
- Aos professores César Abreu e Mohamed Benauchour, pela orientação e contribuição indispensáveis na parte de modelagem cinética;
- A banca de qualificação pelas discussões indispensáveis a conclusão desta dissertação;
- Aos colegas do laboratório de engenharia ambiental, em especial a minha amiga de mestrado Carla Leal;
- A CAPES, pela concessão de bolsa de estudo;

Enfim a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a finalização desta dissertação de mestrado, a todos meu muitíssimo obrigado, que Deus abençoe a todos.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b>	<b>v</b>
<b>RESUMO</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>viii</b>
<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>1</b>
<b>1.0 - INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 - MOTIVAÇÃO À PESQUISA	1
1.2 - OBJETIVOS	4
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>6</b>
<b>2.0 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>6</b>
2.1 - CORANTES TÊXTEIS	6
2.1.1 - EFLUENTES DE INDÚSTRIAS TÊXTEIS	8
2.1.2 - TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	9
2.3 - CARVÃO ATIVADO	13
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>19</b>
<b>3.0 - ASPECTOS TEÓRICOS</b>	<b>19</b>
3.1 - ADSORÇÃO	19
3.1.1 - TEORIAS DA ADSORÇÃO	20
3.1.1.1 - TEORIA DE LANGMUIR	21
3.1.1.2 - TEORIA DE FREUNDLICH	23
3.1.1.3 - TEORIA DE BET	25
3.1.2 - INFORMAÇÕES OBTIDAS DAS ISOTERMAS	26
3.1.2.1 - ÁREA SUPERFICIAL DO ADSORVENTE	26
3.1.2.2 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DO PORO	27
3.1.2.2.1 - TÉCNICA DE ANÁLISE DA ÁREA E VOLUME DE	
MICROPOROS	27
3.1.2.2.2 - TÉCNICA DE ANÁLISE DA ÁREA E VOLUME DE	
MESO E MACROPOROS	29
3.2 - METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	30
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>34</b>
<b>4.0 - MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>34</b>
4.1 - CARVÕES ATIVADOS	34
4.1.1 - PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	34
4.1.2 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	35
4.1.3 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	35
4.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	36
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	37
4.2.2 - AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM FASE	37
GASOSA - ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE.	

4.2.3 - AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DOS CARVÕES ATIVADOS EM FASE LÍQUIDA COM IODO E AZUL DE METILENO	38
4.3 - OTIMIZAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DOS CARVÕES ATIVADOS	39
4.4 - CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO EM RELAÇÃO AO CORANTE REATIVO <i>Remazol black B</i>	41
4.4.1 - EVOLUÇÃO CINÉTICA	42
4.4.2 - EXPERIMENTOS DE EQUILÍBRIO	42
<b>CAPITULO 5</b>	<b>43</b>
<b>5.0 - RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>43</b>
5.1 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	43
5.2 - OTIMIZAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DOS CARVÕES ATIVADOS	45
5.2.1 - AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS SIGNIFICATIVAS	45
5.2.2 - OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS SIGNIFICATIVAS	50
5.3 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO EM RELAÇÃO AO CORANTE REATIVO <i>REMAZOL BLACK B</i>	56
5.3.1 - AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO	56
5.3.2 - ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	56
5.3.3 - MODELAGEM CINÉTICA	59
<b>6.0 - CONCLUSÕES</b>	<b>62</b>
<b>7.0 - ETAPAS FUTURAS</b>	<b>64</b>
<b>8.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>65</b>
<b>APÊNDICES</b>	<b>71</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo de estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante (KUNZ <i>et al.</i> , 2002, p.78).	7
Figura 2. Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula (GUARATINI & ZANONI, 2000, p.71).	8
Figura 3. Estrutura do carvão ativado (BRADLEY & RAND, 1995, p. 170).	14
Figura 4. Tipos de Isotermas de Adsorção de acordo com a classificação de Brunauer (GREGG & SING, 1982, p. 82).	21
Figura 5. Equipamento para pirólise e ativação do carvão.	36
Figura 6. Estrutura molecular do corante reativo <i>remazol black B</i> (AL-DEGS <i>et al.</i> , 2000, p. 928).	41
Figura 7. Diagrama para interpretação dos resultados do planejamento fatorial $2^3$ . Os valores dos vértices do quadrado são as respostas médias.	48
Figura 8. Superfície de resposta para o número de iodo.	51
Figura 9. Valores previstos pelo modelo $U_3 = 876,6(\pm 9,3) + 161,4(\pm 8,1)x_1 + 144(\pm 16)x_1^2 + 111(\pm 9,0)x_2$ contra os valores observados experimentalmente para o número de iodo.	52
Figura 10. Superfície de resposta para a adsorção do azul de metileno.	53
Figura 11. Valores previsto pelo modelo $U_4 = 196,0(\pm 2,8) + 46,6(\pm 1,5)x_1 - 48,5(\pm 3,4)x_1^2 + 16,9(\pm 1,6)x_2 - 92(\pm 3,5)x_2^2 - 17,0(\pm 3,0)x_1x_2$ contra os valor observados experimentalmente para a adsorção do azul de metileno.	53
Figura 12. Curvas de nível para as respostas: número de iodo (a) e azul de metileno (b).	54
Figura 13. Comportamento cinético da adsorção do corante <i>remazol black B</i> em carvão ativado.	56
Figura 14. Isoterma de adsorção do corante <i>Remazol black B</i> sobre o carvão ativado: a) comportamento da quantidade adsorvida versus concentração em equilíbrio do corante; b) Linearização do modelo de adsorção – Langmuir- Freundlich.	58

- Figura 15. Linearização do modelo cinético para a adsorção do corante *remazol black B* na superfície do carvão ativado, na faixa linear de tempo entre 1 e 135 minutos de contato. 61
- Figura 17. Comportamento pirolítico do mesocarpo do coco verde a razão de 8 °C/min. 71
- Figura 18. Comportamento pirolítico do mesocarpo do coco verde a razão de 10 °C/min. 71
- Figura 19. Comportamento pirolítico do mesocarpo do coco verde a razão de 12 °C/min. 72

LISTA DE TABELAS

---

TABELA 1A - Níveis dos fatores	40
TABELA 1B - Matriz de planejamento.	40
TABELA 2 - Matriz experimental de Doehlert, nas variáveis codificadas e condições experimentais correspondentes.	41
TABELA 3 - Faixas de temperaturas da curva de análise termogravimétrica do mesocarpo do coco verde, nos três eventos de decomposição para as razões de 8, 10 e 12° C/min. Em parênteses encontram-se os valores médios dos picos.	45
TABELA 4 - Resultados dos experimentos do planejamento experimental da Tabela 1 para as respostas estudadas: (U <sub>1</sub> ), (U <sub>2</sub> ), (U <sub>3</sub> ), (U <sub>4</sub> ), (U <sub>5</sub> ) e (U <sub>6</sub> ).	46
TABELA 5 – Estimativa dos efeitos principais e de interação e seus desvios padrão para as respostas estudadas: (U <sub>1</sub> ), (U <sub>2</sub> ), (U <sub>3</sub> ), (U <sub>4</sub> ), (U <sub>5</sub> ) e (U <sub>6</sub> ). Estão destacados em negrito os efeitos estatisticamente significativos, no nível de 95% de confiança.	46
TABELA 6 – Resultados para o número de iodo e azul de metileno dos experimentos realizados de acordo as condições definidas na Tabela 2.	50
TABELA 7 - Especificações do carvão ativado *900/25/10	55

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

CPRH - Companhia Pernambucana de recursos Hídricos

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

CA - Carvão ativado

GAC - Carvão ativado granulado, do inglês - Granulated Activated Carbon

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry.

BET - Iniciais de Brunauer-Emmett-Teller

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

RSM - Metodologia de superfície de resposta, do inglês, Response Surface Methodology.

TGA - Análise termogravimétrica, do inglês Thermogravimetric Analysis

DTG - Diferencial termogravimétrica, do inglês, Diferencial Thermogravimetric

uv - Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

---

t - Efeito principal da variável tempo (min)

T - Efeito principal da variável temperatura (°C)

R - Efeito principal da variável razão de aquecimento (°C/min)

Tt - Efeito de interação entre as variáveis temperatura e tempo

TR - Efeito de interação entre as variáveis temperatura e razão de aquecimento

tR - Efeito de interação entre as variáveis tempo e razão de aquecimento

TtR - Efeito de interação entre as variáveis temperatura, tempo e razão de aquecimento

U1 - Área de BET  $\text{m}^2/\text{g}$

U2 - Área de mesoporos  $\text{m}^2/\text{g}$

U3 - Índice ou número de Iodo  $\text{mg}/\text{g}$

U4 - Índice de azul de metileno  $\text{mg}/\text{g}$

U5 - Volume de mesoporos  $\text{cm}^3/\text{g}$

U6 - Área de microporos  $\text{m}^2/\text{g}$

$x_1$  - Variável temperatura em unidades codificadas

$x_2$  - Variável tempo em unidades codificadas

R% - Relação percentual entre a quantidade de carvão produzido e a quantidade de matéria-prima utilizada na pirólise

$\Theta_1$  - Primeiro estágio do termograma

$\Theta_2$  - Segundo estágio do termograma

$\Theta_3$  - Terceiro estágio do termograma

$\Theta_4$  - Quarto estágio do termograma

C - Concentração no equilíbrio

$C_0$  - Concentração inicial

$q$  - Quantidade adsorvida mg/g

$q_m$  - Quantidade máxima adsorvida na monocamada mg/g

$k$  - Constante de Langmuir L/gmin

$k_{ads}$  - Constante de adsorção

$r_d$  - taxa de adsorção g/Lmin

$\theta$  - Relação entre  $q$  e  $q_m$

## RESUMO

---

Um dos setores industriais de grande importância para a economia brasileira é o têxtil. Verifica-se, todavia, que os efluentes provenientes desta indústria produzem um grande impacto ambiental por serem altamente coloridos. Isto ocorre devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento. A adsorção é uma das técnicas mais empregadas no tratamento de efluentes industriais, apresentando custos moderados, tempo de processamento relativamente baixo, além da possibilidade de recuperação da água para reaproveitamento no processo industrial. O carvão ativado (granulado ou em pó) é um dos adsorventes mais usados na atualidade em processos de remoção de compostos orgânicos, tanto em fase líquida como gasosa. O uso, porém, destes adsorventes é normalmente limitado em razão do alto custo. O mesocarpo do coco verde foi utilizado neste trabalho como matéria prima para produção de carvões ativados de alta qualidade. Os carvões foram preparados por ativação com vapor d'água. Os carvões produzidos foram caracterizados em fase gasosa e líquida. A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para estudar a influência das variáveis do processo de produção de carvão ativado sobre sua capacidade de adsorção. As variáveis, temperatura e tempo de ativação foram otimizadas a 900 °C e 25 min de ativação com relação à capacidade de adsorção do carvão, obtendo um carvão um número de iodo de 1143 mg/g, adsorção de azul de metileno de 179 mg/g, área de BET de 819 m<sup>2</sup>/g, área de Langmuir de 1222 m<sup>2</sup>/g, área de microporos de 521 m<sup>2</sup>/g, área superficial externa de 297 m<sup>2</sup>/g, e área de mesoporos de 288 m<sup>2</sup>/g. Este carvão foi avaliado quanto a sua capacidade de adsorção em meio líquido utilizando o corante reativo *remazol black B*, muito encontrado em efluentes de indústrias têxteis. O estudo de equilíbrio de adsorção ajustado ao modelo de adsorção de Langmuir-Freundlich forneceu uma capacidade máxima de adsorção, do referido corante na monocamada,  $q_{máx.}$ , de 143 mg/g.

Palavras-chave: adsorção, carvão ativado, corante, mesocarpo de coco verde

## ABSTRACT

---

Textile industries are very important for the Brazilian economy. One handicap of these industries are their liquid effluents, which are highly colored, mainly because they are formed by pigments that do not adhere to the textile fibers during the dyeing process. Adsorption is one of the techniques most used in the effluent treatment, presenting moderate costs, quick results, and offering, in addition, the possibility of reusing the recovered water in the plant. The activated carbon (powder or granular) is one, among other adsorbents, mostly employed to remove organic compounds either in liquid, or in gas phase, its use being limited by its high cost. The unripe coconut mesocarp was used in this work as raw material to produce high quality activated carbon. They were physically activated in a rotary kiln in a steam flow, and then its adsorption capacity was tested in gas and aqueous phases. The influence of the production process variables of the activated carbons on the adsorption capacity was examined using the factorial design method. The variables, time and activation temperature, were optimized considering the adsorption potentiality. In this conditions the activated carbon presented iodine number equal to 1143 mg/g, methylene blue index of 179 mg/g, BET surface area, Langmuir area, micropore area, external surface area and mesopore being respectively equal to 819 m<sup>2</sup>/g, 1222 m<sup>2</sup>/g, 521 m<sup>2</sup>/g, 257 m<sup>2</sup>/g, 297 m<sup>2</sup>/g and 288 m<sup>2</sup>/g. The capacity of the same activated carbon to adsorb the reactive pigment *Remazol black B*, very common in textile effluents, in aqueous phase, was tested. The isotherm equilibrium data was adjusted to the Langmuir-Freundlich's model. The adsorption maximum capacity,  $q_{\text{máx}}$ , restricted to a single monolayer, of the above mentioned pigment was 143 mg/g.

Keywords: adsorption, activated carbon, dyes, coconut mesocarp



## **CAPÍTULO 1**

### **1.0 - INTRODUÇÃO**

#### **1.1 - MOTIVAÇÃO À PESQUISA**

As indústrias têxteis são de grande importância na economia brasileira, embora se saiba que 90% das fábricas desse setor estão instaladas nas regiões Sul e Sudeste do país. No Estado de São Paulo, por exemplo, situa-se mais da metade deste parque industrial (AGUIAR & SCHÖNBERGER, 1993).

De acordo com um levantamento da Federação das Indústrias do Estado de Pernambuco (disponível em: <<http://www.fiepe.org.br>>, acesso feito em: 15 Jan. 2002) encontram-se instaladas, 83 indústrias, cujo perfil segue o cenário nacional, ou seja, cerca de 90% são micro, pequenas e médias empresas. Dessas empresas, segundo levantamento realizado pela Companhia Pernambucana do Meio Ambiente - CPRH, apenas 37 estão cadastradas no órgão ambiental, demonstrando que boa parte encontra-se irregular perante a legislação ambiental.

Quanto ao impacto ambiental provocado pelo setor têxtil, a geração de efluentes líquidos se constitui num fator potencialmente poluidor. Estes efluentes caracterizam-se por serem altamente coloridos, devidos à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento (O'NEILL *et al.*, 1999).

O descarte de efluentes têxteis não tratados pode modificar a coloração natural e levar à formação de espumas na superfície dos corpos hídricos. A espuma reduz a proporção do oxigênio transmitido através da superfície do rio e limita a capacidade de autodepuração da corrente (GARDINER & BORNE, 1978).

Dependendo do porte das empresas e de seu nível de conscientização ambiental, encontram-se instalados sistemas de tratamento utilizando processos biológicos, físico-químicos e muitas vezes a conjugação dos dois processos, que seria o mais indicado. Entretanto, apesar desses processos quando bem implantados e operados, em geral, atenderem aos padrões legais de lançamento de efluentes em corpos hídricos, observa-se que alguns indicadores de poluição, não são minimizados, como por exemplo, a cor (KUNZ *et al.*, 2002).

A Resolução CONAMA N°20/86 (disponível em: <<http://www.lei.adv.br/020-86.htmr>>, acesso em: 10 jan. 2002) não fixa limites de cor para lançamento de efluentes. Por esta razão, durante muitos anos, subestimou-se o impacto ambiental causado pelo lançamento de efluentes com níveis de cor elevados, destacando-se neste caso os efluentes têxteis, muitas vezes considerando a cor como um problema de caráter meramente estético.

Entretanto, fazendo-se uma análise mais apurada da referida Resolução, observa-se que a mesma fixa limites para a cor como parâmetro de qualidade para classificação das águas, determinando inclusive que nenhum efluente lançado num corpo receptor poderá alterar suas características de qualidade. Apenas por essa ótica, já se torna relevante o monitoramento da cor. Em função dessa interpretação duvidosa da legislação vigente, só recentemente os órgãos ambientais vêm se preocupando em atuar

junto às indústrias têxteis, no sentido de que sejam também instalados sistemas de tratamento para remoção de cor de seus efluentes.

Os processos de tratamento de efluentes adotados por algumas indústrias têxteis para a conseqüente remoção de cor são eficientes do ponto de vista técnico, entretanto algumas vezes economicamente inviável, para a realidade do setor têxtil, principalmente no nordeste do Brasil. Devido a estas implicações ambientais, novas tecnologias vêm sendo estudadas para degradação ou imobilização dos constituintes do efluente têxtil e mais precisamente da cor.

A adsorção é uma das operações unitárias mais utilizadas em unidades de tratamento de efluentes têxteis, visando a sua descoloração. Em relação a outros processos apresenta-se como um método de custos moderados, além de um menor investimento, menor tempo de processamento e possibilidade de reaproveitamento da água, pois é uma das tipologias industriais que mais consomem água em seu processo produtivo (McKAY, 1980; 1981; COOPER, 1995; LIN & PENG, 1996).

Seguindo padrões econômicos adotados pelo mundo moderno, o desenvolvimento tecnológico de adsorventes, mais precisamente a produção de carvão ativado (CA), busca minimizar a razão custo benefício desses materiais. Neste contexto, como o CA é o adsorvente mais amplamente utilizado em processos de adsorção, vem se buscando obter carvões ativados a partir de matérias-primas de baixo custo, originadas, sobretudo de resíduos agrícolas e/ou de rejeitos industriais. São exemplos: o bagaço de cana-de-açúcar (ZHONGHUA & SRINIVASAN, 1999), sementes e cascas de frutas (ABDEL-NASSER *et al.*, 2001), endocarpo (quenga) do coco seco (TAY *et al.*, 2001) entre outras matérias-primas.

O aumento do consumo de água-de-coco verde e a vocação natural para sua industrialização vêm causando problemas de disposição final do resíduo gerado, ou seja, as cascas do coco (mesocarpo). Este rejeito tem sido enviado para lixões e aterros sanitários, ao contrário da indústria do coco seco, onde o resíduo é largamente usado como combustível para caldeiras, beneficiamento de fibras, manufatura de cordoalha, tapetes, estofamentos e capachos.

Mais recentemente vem-se buscando um emprego mais nobre para o mesocarpo do coco verde, desenvolvendo o potencial deste rejeito como matéria-prima para a produção de CA de qualidade superior, o qual foi explorado neste trabalho.

## **1.2 - OBJETIVOS**

Este trabalho de dissertação teve como objetivo o controle e a otimização das variáveis de processo da produção de carvão ativado do mesocarpo do coco verde, visando a maximização da capacidade de adsorção deste carvão e avaliada pelo uso do corante reativo, *Remazol black B*, muito encontrado em efluentes de indústrias têxteis.

Os carvões utilizados foram obtidos em um único estágio de pirólise e ativação, empregando-se vapor d'água como agente ativante. As variáveis do processo de produção de carvão foram avaliadas utilizando-se técnicas quimiométricas e as consideradas significativas foram otimizadas de forma a maximizar a capacidade adsortiva do carvão.

Para caracterização dos carvões ativados foram realizadas análises de superfícies, porosidade, além de avaliadas suas capacidades de adsorção em meio gasoso e líquido utilizando  $N_2$  gasoso e soluções de iodo e azul de metileno, respectivamente. Foram ainda avaliadas suas características físico-químicas, como

massa específica aparente, teor de cinzas, pH e sua capacidade de adsorção utilizando o corante *Remazol black B*.

## CAPÍTULO 2

### 2.0 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 - CORANTES TÊXTEIS

A tintura em tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e a variedade de corantes é hoje bastante grande. A tecnologia moderna no tingimento consiste de dezenas de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (GUARATINI & ZANONI, 1999).

O *Colour Index*, catálogo da *Society of Dyers and Colourists*, registra atualmente mais de oito mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil. Tal diversidade se justifica pelo sucesso comercial dos produtos têxteis que passam por um processo de tintura (ZOLLINGER, 1991).

A molécula de um corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra. Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos azocorantes (Figura 1), que se caracterizam pela presença de um ou mais grupamentos  $-N=N-$  ligados a grupamentos aromáticos. Os azocorantes representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, sendo bastante empregados no tingimento de fibras têxteis (AL-DEGS, *et al.*, 2000).

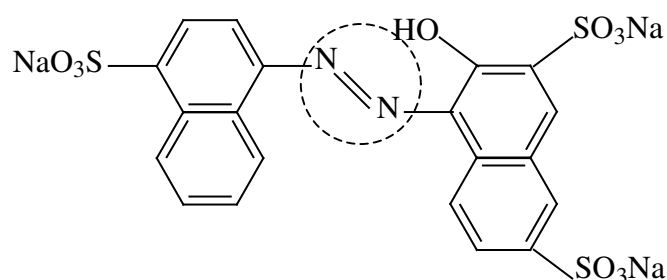


Figura 1. Exemplo de estrutura química de um azocorante característico por ter um grupo cromóforo (-N=N-) (KUNZ *et al.*, 2002, p.78).

A outra parte da molécula do corante, ligada ao grupo cromóforo, é responsável pela fixação do corante à fibra e que pode ligar-se a esta, por meio de interações iônicas, interações de Van der Waals, interações de hidrogênio e interações covalentes. Existem atualmente várias classes de corantes classificados segundo sua fixação, como ácido, direto, azóicos, básico, dispersivos, à cuba, pré-metalizados, branqueadores, de enxofre e reativos, sendo este último o mais utilizado a nível mundial (KUNZ *et al.*, 2002).

Os corantes reativos, classe do corante *Remazol black B* utilizado nesta pesquisa, são assim chamados devido à presença de um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos (AL-DEGS *et al.*, 2000).

Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Um exemplo é o tingimento usando compostos contendo sulfatoetilsulfona, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona como mostra a Figura 2.

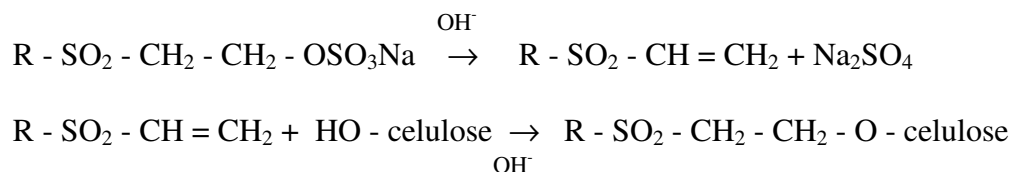


Figura 2. Exemplo do processo de tintura de algodão com corante contendo o grupo sulfatoetilsufona como centro reativo da molécula (GUARATINI & ZANONI, 2000, P.71).

Esta classe de corante é mundialmente utilizada, sendo atualmente o corante de maior produção mundial, juntamente com os corantes ácidos (JUANG *et al.*, 1996).

### 2.1.1 - EFLUENTES DE INDUSTRIAS TÊXTEIS

Nos últimos vinte anos houve uma crescente preocupação mundial com a degradação do meio ambiente, principalmente com a qualidade da água que o homem utiliza. A alta descarga de águas residuárias industriais e de aglomerados urbanos em rios torna o problema de contaminação de mananciais evidente, elevando a consciência do público sobre as condições do impacto negativo causado por este tipo de ação sobre o meio ambiente (LEONAS & LEONAS, 1994).

A indústria têxtil vem despejando, durante décadas, através de seus efluentes, milhares de toneladas de corantes orgânicos sintéticos, alta quantidade de surfactantes, sólidos dissolvidos, possivelmente metais pesados como Cr, Ni e Cu, em vertentes, rios, barragens etc. Em conseqüência, vem provocando, nesses mananciais, o aumento na demanda química e bioquímica de oxigênio, elevação da temperatura, de acidez, de basicidade, além da contaminação por outros poluentes, causando prejuízos e problemas ambientais em todo mundo (GRAU, 1991; JUANG *et al.*, 1996).

A coloração intensa promovida pelos efluentes têxteis pode interferir na penetração dos raios do sol nos corpos d'água onde estão sendo lançados, diminuindo a



atividade fotossintética nos mesmos, provocando distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio (AL-DEGS *et al.*, 2000).

Os corantes têxteis podem permanecer por cerca de 50 anos em ambientes aquáticos, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno. Os produtos da degradação de grande parte dos corantes podem ser ainda mais nocivos que os próprios pigmentos, tanto nesses ambientes, quanto no homem. A informação disponível sobre a toxicidade e o risco dos corantes sintéticos e o impacto dos rejeitos na qualidade da água e em ecossistemas aquáticos são muito pouco difundidos, apesar da grande quantidade de resíduos gerada pela indústria em todo o mundo (REIFE, 1993).

### **2.1.2 - TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS**

Em geral os corantes são compostos que possuem má biodegradabilidade; desta maneira a descolorização das águas residuárias provenientes de indústrias têxteis não deve ser feita apenas por processos biológicos e sim uma combinação destes com processos químicos ou físico-químicos. As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica e biodegradação (SLOKAR & MAJCEN, 1998).

O uso de membranas especiais (nanofiltração e osmose reversa) também tem sido proposto propiciando uma boa remoção da cor. Em ambas as técnicas, a metodologia consiste na separação efetiva de moléculas de corantes com dimensão suficientemente grande para serem separadas do efluente. A técnica permite o

tratamento de grandes volumes, de modo rápido e satisfatório, porém o custo é alto e a limpeza das membranas é problemática (MAJEWSKA-NOWAK, 1989).

O uso da técnica de coagulação/floculação usando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos (sais de ferro e alumínio) apresenta grau variável de sucesso como tratamento terciário para remoção da cor do efluente têxtil (COOPER, 1993). O método pode efetivamente remover a coloração de rejeitos tratados logo na fonte de saída, ou seja, antes da descarga nos reservatórios a níveis de padrão permitidos. O resultado depende do tipo de corante a ser removido, composição, concentração e fluxo de produção do rejeito. Entretanto, para se obter uma alta eficiência da técnica normalmente utiliza-se um excesso de polieletrólito ( $Al_2(SO_4)_3$ ,  $NH_3$ , etc.), que por sua vez, irá acrescentar um resíduo potencial no efluente.

As técnicas de tratamento utilizando-se degradação química baseiam-se principalmente na reação oxidativa pelo cloro ou ozônio. As técnicas de destruição baseadas no uso de ozônio têm sido mais efetivas do que aquelas com cloro, que são insatisfatórias para alguns tipos de corantes (corantes dispersos e diretos), além de apresentarem a vantagem adicional de não produzirem íons inorgânicos, como no tratamento com cloro. O método é baseado na remoção da cor do efluente através da clivagem das moléculas do corante em processo catalítico ou radiação ultravioleta. Tais técnicas podem ser usadas em grandes volumes de efluente, sendo razoavelmente rápidas, porém apresenta um alto custo (BROWER & REED, 1985).

Processos de eletrólise do corante também vêm sendo empregados como medida alternativa. Neste sistema a degradação da molécula é realizada eletroquimicamente através de potencial ou corrente controlada, ou através de reagentes secundários gerados eletroliticamente. O alto gasto com a energia usada, além de

reações paralelas, produzindo compostos indesejáveis, tais como cloro e radicais hidroxilas, tem diminuído a potencialidade do método. Entretanto, alguns autores têm demonstrado que métodos de degradação via oxidação química ou eletroquímica poderiam ser mais bem aproveitados através de investimento em novos estudos visando à geração de metabólitos com características menos tóxicas e diminuição no custo (SHENDRIK,1989; DING *et al.*, 1987).

O método de degradação baseada em reações fotoquímicas tem se mostrado importante como etapa primária na degradação de alguns corantes , uma vez que os corantes sintéticos apresentam, a princípio, alta estabilidade quando submetidos à luz visível ou ultravioleta. O uso de radiação eletromagnética para produzir intermediários mais reativos capazes de promover degradação subsequente mais rápida ou mais eficiente tem sido empregado para melhorar sua aplicação como método de tratamento (KUNZ *et al.*, 2002).

Uma área muito promissora para tratamento destes efluentes está baseada nos métodos de biodegradação. Entretanto, corantes sintéticos são em sua maioria xenobióticos, ou seja, os sistemas naturais de microorganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições aeróbicas. Sob condições anaeróbicas a degradação do corante se processa muito lentamente. Alguns trabalhos têm demonstrado que a combinação de reação de degradação seguida de métodos de adsorção pode aumentar o sucesso da técnica (SLOKAR & MAJCEN, 1998).

Os processos de tratamento de efluentes industriais por adsorção são baseados na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de troca iônica, derivados de celulose, entre outros. Em geral, oferecem

custos relativamente moderados e menor tempo de processamento em relação às novas técnicas pesquisadas (SOUZA *et al.*, 2000).

Existe uma vasta pesquisa no desenvolvimento de novos adsorventes aplicados à remoção dos corantes têxteis. Pode-se referenciar os experimentos em batelada, realizados por CHOY *et al.* (1999) que estudaram a remoção de corantes ácidos de um efluente têxtil sintético utilizando carvão ativado granulado de origem mineral, obtendo valores correspondentes à capacidade máxima de adsorção na monocamada de 101 mg/g (*acid red*), 101 mg/g (*acid blue*) e 129 mg/g (*acid yellow*).

Ainda neste mesmo ano, WU *et al.* (1999) publicaram trabalho sobre a produção de carvão ativado proveniente de sementes de ameixa. Este carvão foi utilizado em estudos de batelada para remoção de cor em efluentes têxteis sintéticos, contendo corantes ácido e básico. As capacidades máximas de adsorção na monocamada para estes corantes foram de 710 mg/g (*basic red 25*) e 904 mg/g (*acid blue*).

A capacidade de adsorção de carvões produzidos a partir do bagaço de cana de açúcar foi avaliada por TSAI *et al.* (2001), utilizado um efluente têxtil sintético contendo o corante ácido *orange 10*. Os resultados da isoterma de adsorção para o referido corante foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo a capacidade máxima de adsorção na monocamada proposta pelo modelo de Langmuir para o melhor carvão desenvolvido de 6 mg/g.

Neste mesmo ano, MESHKO *et al.* (2001) avaliaram a capacidade de adsorção de um carvão ativado comercial e de um zeólita natural utilizando um efluente têxtil sintético contendo uma mistura de corantes básicos (MG-400 e MS-300). Os dados das isotermas de adsorção foram ajustados ao modelo de adsorção de Langmuir e a

capacidade máxima de adsorção na monocamada para o carvão ativado foi de 159 mg/g (MG-400) e de 309 mg/g (MS-300). Os estudos com a zeolita forneceram 15 mg/g e 6 mg/g de capacidade máxima de adsorção na monocamada para os corantes MG-400 e MS-300 respectivamente.

O trabalho publicado por WALKER & WEATHERLEY, ainda no ano de 2001, avaliou a adsorção de corantes azo (*Tectilon blue 4R-1* - TB4R, *Tectilon red 2B* - TR2B e o *Tectilon orange 3G* - TO3G) em efluentes têxteis sintéticos sobre carvões ativados comerciais (GAC F400 e Brimac). Os dados experimentais dos estudos de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. As capacidades máximas de adsorção na monocamada dos corantes TBR4, TR2B e TO3G para o melhor carvão ativado foram de 537 mg/g (GAC F400), 535 mg/g (GAC F400) e 852 mg/g (GAC F400), respectivamente.

## 2.2 - CARVÃO ATIVADO

O CA é um tipo de material carbonáceo, caracterizado por possuir uma área superficial interna e porosidade altamente desenvolvida, o que lhe permite adsorver moléculas tanto em fase líquida como gasosa, sendo especialmente o desenvolvimento de micro e mesoporos de suma importância para tal processo (COUTINHO *et al.*, 2000). Este tipo de material pode apresentar-se sob a forma pulverizada, apropriada para processos em fase líquida, ou granulada, utilizada para processos em fase gasosa (CIOLA, 1981).

Vários modelos têm sido propostos para explicar a estrutura dos carvões ativados, segundo BRADLEY & RAND (1995). As principais características comuns a todo o tipo de carvão ativado são as camadas de paredes planas irregulares formadas por átomos de carbonos ordenados em hexágonos regulares, similares aos anéis dos

compostos orgânicos aromáticos (SMISEK & CERNY, 1970). A porosidade do carvão ativado é regida pelo grau de desordem destas camadas e principalmente pelos espaços ou interstícios (poros) abertos durante o rearranjo ocorrido na pirólise do material de partida do carvão durante o processo de pirólise. Tal estrutura é representada esquematicamente na Figura 3.

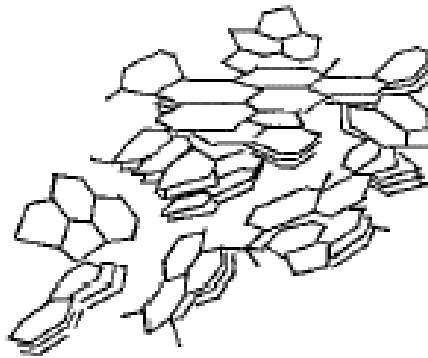


Figura 3. Estrutura do carvão ativado (BRADLEY & RAND, 1995, p.170).

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o carvão ativado possui uma rede interconectada de poros com diâmetros classificados como macroporos (acima de 50 nm), mesoporos (2-50 nm), microporos secundários (0,8-2 nm) e microporos primários (menores que 0,8 nm) (PELEKANI & SNOEYINK, 2000).

Devido às suas propriedades adsorptivas, os carvões ativados são utilizados para purificar, desintoxicar, desodorizar, filtrar, descolorir, declorificar, remover ou modificar sabor e concentração de uma infinidade de materiais líquidos e gasosos. Essas aplicações são de interesse para muitos setores econômicos em diversas áreas, como: alimentícia, farmacêutica, química, petrolífera, nuclear, automobilística, mineração e principalmente, no tratamento de água potável, água industrial e do ar atmosférico (COUTINHO *et al.*, 2000).

As características de adsorção dos carvões ativados dependem principalmente de sua área superficial específica, distribuição dos tamanhos e volume dos poros, além de sua estrutura química (SMISEK & CERNY, 1970). A alta área superficial e porosidade dos carvões ativados são resultantes do seu material de origem e dos processos de pirólise e ativação, que pode ser físico ou químico.

Os carvões ativados podem ser produzidos a partir de ossos, materiais lignocelulósicos como madeira e endocarpo do coco seco, turfa, polímeros sintéticos, etc (BAÇAOU *et al.*, 1998). Seguindo padrões econômicos adotados pelo mundo moderno, o desenvolvimento tecnológico da produção de carvão ativado busca minimizar a razão custo benefício desses materiais. Neste contexto pesquisas vêm sendo desenvolvidas, buscando obter esses adsorventes a partir de matérias-primas de baixo custo, originadas, sobretudo de resíduos agrícolas e/ou de rejeitos industriais.

BERNARDO *et al.* (1997) utilizaram o bagaço de cana de açúcar para produção de carvões, ativados mediante o uso de vapor d'água. Os carvões ativados produzidos apresentaram área superficial de BET da ordem de  $1394 \text{ m}^2/\text{g}$ .

ZHONGHUA & SRINIVASAN (1999) estudaram a utilização do endocarpo do coco seco para produção de carvão ativado. Os referidos carvões foram ativados por via química, utilizando o KOH, e o produto da ativação apresentou área de BET variando de 16 a  $2451 \text{ m}^2/\text{g}$ . Solução de fenol foi utilizada para avaliar a capacidade de adsorção destes carvões. Os dados dos estudos de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. A capacidade máxima de adsorção na monocamada apresentada pelo melhor carvão ativado produzido pelos referidos pesquisadores foi de  $396 \text{ mg/g}$ .

KADIRVELU *et al.* (2000) estudaram a utilização de carvão sem ativação em processos de remoção de cor em efluentes têxteis a partir da serragem da madeira do coqueiro. O referido carvão apresentou área de BET da ordem de  $362 \text{ m}^2/\text{g}$ .

LUA & GUO (1999), a partir do resíduo deixado pela extração do óleo de palma, produziram carvões ativados por via física, utilizando com agente ativante o  $\text{CO}_2$ . Os carvões ativados obtidos nesta pesquisa apresentaram área de BET de 356 a  $1366 \text{ m}^2/\text{g}$ .

A industrialização e a exportação da água de coco verde vêm produzindo uma grande quantidade de detrito formado pelas cascas de coco. Só uma dessas indústrias, instalada em Petrolina (PE), paga para se desfazer de 15 a 20 toneladas/dia deste resíduo de biomassa. Isto já não ocorre com a indústria que beneficia o coco seco, onde esse resíduo é largamente usado como combustível para caldeiras, beneficiamento de fibras, manufatura de tapetes, estofamentos e capachos (ROSA *et al.*, 2001).

Neste trabalho buscou-se valorizar o mesocarpo do coco verde, empregando este resíduo matéria-prima para a produção de CA de qualidade superior.

O processo de produção do CA envolve duas etapas principais: a carbonização da matéria-prima e a ativação. A carbonização ou pirólise é o processo de eliminação dos produtos voláteis a partir da degradação da matéria orgânica ( $T < 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), sob atmosfera inerte, de tal modo que mantenha, além de elementos minerais, apenas um esqueleto carbonizado, produzindo uma massa de carbono fixo com uma estrutura porosa rudimentar e uma área superficial menor que  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  (BAÇAOU *et al.*, 1998).

O progressivo aquecimento resulta na formação do carvão via um rearranjo térmico interno, que por fim fornece camadas pseudográficas com interstícios



microporosos obstruídos por substâncias de alcatrão (MACKAY & ROBERTS, 1982). Esta estrutura pode ser mais desenvolvida na etapa seguinte denominada de ativação.

O processo de ativação pode ser físico ou químico. Na ativação física utiliza-se a propriedade oxidante de gases como o vapor d'água a temperaturas maiores que 800 °C, CO<sub>2</sub> ou uma mistura destes gases na desobstrução dos poros preenchidos com “piche” (WARHUSRT *et al.*, 1997; AL-KHALID *et al.*, 1998; RODRIGUEZ-REINOZO *et al.*, 1995).

Pelo processo de ativação física, POLLARD *et al.* (1995), utilizando a casca da madeira da Moringa Oleifera como material de partida, produziram carvão ativado a partir de vapor d'água. O carvão obtido apresentou uma área superficial de BET de 734 m<sup>2</sup>/g. No ano seguinte WARHURST *et al.* (1996) utilizaram cascas de semente da árvore Moringa Oleifera como matéria-prima na produção de carvão ativado por via física com vapor d'água. O produto obtido apresentou uma área superficial de BET de 730 m<sup>2</sup>/g.

Na ativação do carvão por via química é comum utilizar compostos como ZnCl<sub>2</sub>, hidróxidos de metais alcalinos, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e aquecimento moderado entre 400 °C e 600 °C (ABEL-NASSER *et al.*, 2001). Neste contexto, BAÇAOUUI *et al.* (1998) avaliaram a produção de carvão ativado a partir de resíduo da casca da azeitona utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como agente carbonizante e vapor d'água como ativante. Os carvões ativados produzidos apresentaram áreas superficiais de BET acima de 1000 m<sup>2</sup>/g.

ZHONGHUA & SRINIVASAN, no ano de 1999, produziram carvões ativados a partir do mesocarpo do coco seco e das cascas da semente da palma. Os carvões foram ativados com ZnCl<sub>2</sub> e o produto da ativação apresentou área superficial de BET de 2191

$\text{m}^2/\text{g}$  para os provenientes do mesocarpo do coco seco e de  $1291 \text{ m}^2/\text{g}$  para os carvões ativados provenientes da casca da semente da palma.

ABEL-NASSER *et al.* (2001) utilizaram sabugos de espiga de milho como matéria prima na produção de carvão ativado. Os carvões foram ativados com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e o produto da ativação apresentou área de BET de  $960 \text{ m}^2/\text{g}$ . Neste mesmo ano, DÍAZ-TERAN *et al.* (2001) produziram carvões ativados a partir de lenha. Os carvões foram ativados com KOH apresentando uma área superficial de BET de  $1960 \text{ m}^2/\text{g}$ .

As vantagens da ativação química sobre a ativação física estão no baixo custo de energia, já que o processo químico requer temperatura mais baixa que o físico (entre  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e o alto rendimento do produto final. A vantagem da ativação física sobre a química é que não traz tanta degradação ao meio ambiente, pois os subprodutos da ativação física são gases como  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  em baixos teores (ZHONGHUA *et al.*, 2001).

Dependendo das condições de carbonização, ativação e do material de origem, o carvão ativado possuirá diferentes características, notadamente relacionadas à sua estrutura, textura e propriedades superficiais. Estes parâmetros são considerados os fatores que mais afetam as propriedades de adsorção do carvão ativado. As diferentes variáveis que afetam o processo de carbonização e ativação podem ser controladas a fim de desenvolver carvões ativados com alta capacidade de adsorção (BAÇAOUUI *et al.*, 1998). Técnicas de otimização como superfícies de resposta vêm sendo utilizadas com êxito na produção de carvões ativados a partir de resíduos agrícolas/industriais, tendo estes carvões apresentado área superficial específica acima de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  (BAÇAOUUI *et al.*, 1998; 2001).

## CAPÍTULO 3

### 3.0 - ASPECTOS TEÓRICOS

#### 3.1 - ADSORÇÃO

Quando duas fases imiscíveis são colocadas em contato, sendo elas compostas de adsorbato e adsorvente, a concentração do adsorbato numa fase tende a ser maior na interface do que no seu interior. Quando isso ocorre, com a conseqüente acumulação de uma substância sobre a superfície do adsorvente, está caracterizado o fenômeno da adsorção. O adsorbato, que é a espécie adsorvida sobre a superfície, é, via de regra, um gás ou um soluto dissolvido num meio (SHAW, 1975; LIMA, 1999).

Dependendo das forças de ligação entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, podem ocorrer dois tipos de adsorção: a física e a química (quimiossorção). A diferença fundamental entre a adsorção física e química está na força que causam a ligação adsorvativa (CIOLA, 1981).

Na quimiossorção o adsorbato se liga a superfície do adsorvente por forças originadas a partir da troca ou compartilhamento de elétrons, como ocorre nas ligações químicas. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso.

Os materiais adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas, cujo acesso às superfícies internas dos seus poros passa a depender de uma seleção natural que ocorrerá entre o sólido (adsorvente) e o soluto (adsorbato). Para ser comercialmente importante, um adsorvente deve possuir uma série de características, tais como: número

de iodo superior de 600 m<sup>2</sup>/g (ABNT, 1991), seletividade, eficiência, resistência mecânica, menor perda de carga possível, inércia química e principalmente baixo custo. Dentre os adsorventes que são usados em grande escala incluem-se o carvão ativo, a sílica-gel e a alumina ativada (SHAW, 1975).

### **3.1.1 - TEORIAS DA ADSORÇÃO**

A capacidade de um adsorvente para um soluto é controlada pelo equilíbrio de fase. Em sistemas simples pode-se traçar uma curva de concentração do soluto na fase sólida em função da concentração da fase fluída. Essas curvas dependentes da temperatura são denominadas de isotermas de adsorção.

A isoterma de adsorção é a característica mais utilizada dos estados de equilíbrio de um sistema de adsorção e pode fornecer informações úteis sobre este processo. A partir dela é possível determinar a área da superfície adsorvente, o volume dos seus poros, sua distribuição e o calor de adsorção. Muitas equações teóricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas para interpretar ou predizer as isotermas.

As equações de Langmuir, Freundlich e a equação de Brunauer-Emmett e Teller (BET) são as mais utilizadas no estudo da adsorção de gases e vapores sobre substâncias porosas. No caso da adsorção de soluções, as duas primeiras equações são as mais empregadas.

As isotermas de adsorção são classificadas em cinco tipos como mostrado na Figura 4.

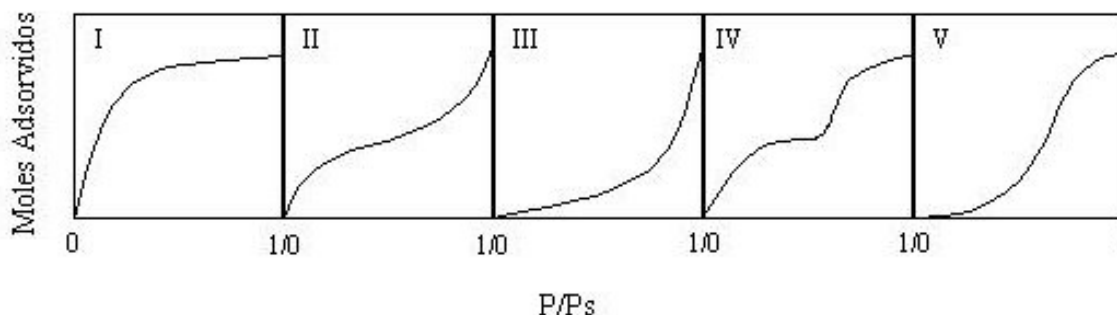


Figura 4. Tipos de Isotermas de Adsorção de acordo com a classificação de Brunauer (GREGG & SING, 1982, p.82).

O tipo I é a isoterma de Langmuir e é característica de adsorventes com poros extremamente pequenos (0,8 – 1,8 nm) e esta é baseada na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa. A isoterma do tipo II é muito comum no caso de adsorção física e corresponde à formação de multicamadas. A isoterma do tipo III é relativamente rara. E por fim, as isotermas dos tipos IV e V refletem o fenômeno de condensação capilar, característico de materiais mesoporosos (poros com diâmetros entre 2 e 50 nm).

### 3.1.1.1 - TEORIA DE LANGMUIR

Uma isoterma simples com base teórica e aplicável em adsorção em superfícies homogêneas com pouca interação entre as moléculas adsorvidas é a isoterma de Langmuir (WEBB & ORR Jr, 1997). Esta isoterma é caracterizada por uma aproximação monotônica a uma quantidade limite de adsorção que se presume corresponder à formação de uma monocamada. Este tipo de comportamento é esperado para quimiossorção.

A isoterma de Langmuir corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada onde são feitas as seguintes hipóteses:

- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície, chamados de “sítios de adsorção”;
- A energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença, ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, isto é, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético;
- A quantidade máxima possível de adsorção é a que corresponde a monocamada;
- A adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas com sítios vazios.

A equação de Langmuir pode ser aplicada tanto para sistemas em fase gasosa como em fase líquida, conforme as Eq. (1) e (2) respectivamente.

$$V_a = \frac{V_m bP}{1 + bP} \quad (1)$$

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (2)$$

sendo  $V_a$  a quantidade de gás adsorvido na pressão  $P$ ;  $V_m$  a quantidade de gás adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular;  $q$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio com o soluto de concentração  $C_e$ ;  $q_m$  é a constante equivalente ao valor de saturação da monocamada e não depende da temperatura na ausência de interferência do solvente;  $b$  é a constante

que relaciona a adsorção específica ( $q/q_m$ ) com a concentração na faixa de concentração muito diluída. O valor de  $b$  pode ser relacionado com a energia de adsorção específica do sistema.

As Eq. 1 e 2 podem ser escritas na forma linear que é a mais utilizada para se verificar a aplicabilidade da teoria, conforme demonstra as Eq. (3) e (4).

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad (4)$$

### 3.1.1.2 - TEORIA DE FREUNDLICH

O modelo de isoterma de adsorção de Langmuir é aplicável ao fenômeno de quimiossorção. Alguns sistemas onde este tipo de fenômeno é observado podem não se ajustar a este tipo de modelo. Nestes casos outros tipos de expressões para isotermas são requeridos a fim de se obter um bom ajuste. A isoterma mais conhecida aplicável a este tipo de comportamento, representada pela Eq. (5), é a de Freundlich (WEBB & ORR Jr, 1997).

$$V_a = k_F P^{1/n} \quad (5)$$

sendo  $k_F$  a constante de Freundlich, dependente da temperatura;  $n$  é uma constante que também depende da temperatura.

A aplicabilidade da referida equação é verificada em sua forma linearizada, conforme demonstra a Eq. (6).

$$\log V_a = \log k_F + \frac{1}{n} \log P \quad (6)$$

Quando os dados experimentais se ajustam à equação de Freundlich, um gráfico de  $\log V_a$  em função de  $\log P$  resulta em uma reta.  $K_F$  é utilizado como uma medida relativa da capacidade de adsorção e conseqüentemente, da área superficial.

Nos casos de adsorção em fase líquida, a equação de Freundlich vem sendo utilizada sob a forma:

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

em que  $Q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso do adsorvente;  $C_e$  a concentração residual do soluto na solução. Na forma linear a Eq. (7) pode ser escrita como a Eq. (8).

$$\log Q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$



Um gráfico de  $\log Q_e$  versus  $\log C_e$  deve ser linear. É também importante examinar o valor de  $\frac{1}{n}$ , pois quanto menor ele for, maior será a afinidade de adsorção (PELEKANIC & SMOEYNINK, 2000).

### 3.1.1.3 - TEORIA DE BET

O termo BET é originário do sobrenome dos seus autores Brunauer, Emmett e Teller e baseia-se na teoria de Langmuir associada com o conceito de adsorção multimolecular ou monocamadas. A derivação admite que as forças que atuam na adsorção multimolecular sejam as mesmas que atuam na condensação dos vapores. Apenas a primeira camada de moléculas adsorvidas está ligada por forças de adsorção. As moléculas da segunda camada em diante têm as mesmas propriedades do estado líquido e o calor de adsorção das mesmas é igual ao calor de condensação da substância adsorvida. A equação BET pode ser escrita como mostra a Eq. (9).

$$V_a = \frac{V_m C P}{(P_o - P) \left[ 1 + (C - 1) \frac{P}{P_o} \right]} \quad (9)$$

sendo  $C$  uma constante;  $P_o$  a pressão de saturação do gás. Os demais termos já foram definidos anteriormente. Na sua forma mais simples o valor de  $C$  é fornecido pela Eq. (10).

$$C \propto \exp \frac{q_1 - q_L}{RT} \quad (10)$$

sendo  $q_l$  o calor de adsorção da primeira camada;  $q_L$  o calor de liquefação do adsorvente;  $R$  é a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta. A Eq. (9) pode ser escrita na forma linear, conforme a Eq. (11).

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (11)$$

Quando aplicável, um gráfico de  $P/V_a(P_0 - P)$  versus  $P/P_0$  devem resultar uma reta com interseção  $\frac{1}{V_m C}$  e inclinação  $\frac{C-1}{V_m C}$ .

Os dados da isoterma, para a maioria dos sólidos quando utilizado nitrogênio como adsorbato, e seus gráficos de acordo com a Eq. (11) produzem uma linearidade entre pressões relativas que variam de 0,05 a 0,3. A equação de BET, Eq. (9), ajusta-se às isotermas dos tipos I, II e III, conforme mostrado na Figura 4.

### 3.1.2 - INFORMAÇÕES OBTIDAS DAS ISOTERMAS

#### 3.1.2.1 - ÁREA SUPERFICIAL DO ADSORVENTE

A partir do cálculo do volume da monocamada,  $V_m$ , utilizando as Eq. (3), (6) ou (11), da multicamada pelo método de BET, é possível se determinar a área superficial específica com a Eq. (12), ou seja, a área de 1 g do adsorvente (WEBB & ORR Jr, 1997).

$$S = \frac{V_m \sigma N_A}{m V_o} \quad (12)$$

em que  $\sigma$  é a área da superfície ocupada por uma única molécula de gás adsorvida. No caso do nitrogênio  $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  (1,62 nm);  $N_A$  a constante de Avogadro;  $V_0$  o volume molar do gás ideal a 0 °C (22,414 L) e  $m$  a massa do adsorvente (g). Após as devidas substituições, para o nitrogênio, a Eq. (12) pode ser reescrita conforme a Eq. (13).

$$S_{(m^2/g)} = \frac{4,35V_m}{m} \quad (13)$$

### 3.1.2.2 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DO PORO

#### 3.1.2.2.1 - TÉCNICA DE ANÁLISE DA ÁREA E VOLUME DE MICROPOROS.

Vários são os métodos reportados na literatura para o cálculo das áreas e volumes de micro, meso e macroporos. Dentre eles podemos citar para caracterização de microporos os métodos MP e Dubinin-Radushkevich, e para a região meso e macroporoporoosa, o método de BJH (WEBB & ORR Jr, 1997).

O método MP é baseado em “t-curvas”, que são gráficos que relacionam o volume adsorvido ( $V_a$ ) a uma pressão relativa ( $P/P_0$ ), e a espessura ( $t$ ) da camada adsorvida nos poros nesta mesma pressão relativa. O referido método foi utilizado nos cálculos da área de microporos e volume de microporos.

Várias expressões foram desenvolvidas com objetivo de descrever a espessura da camada adsorvida nos poros de um material poroso quaisquer, sendo geralmente as mais aplicadas e freqüentemente empregadas as expressões propostas por Harkins e Jura, Halsey e Broekhoff e Boer (WEBB & ORR Jr, 1997).

Harkins e Jura desenvolveram um método para determinar a área de um material particulado sem o uso da área molecular como requerido pelo método de BET. Eles demonstraram que um gráfico de

$$\text{Log}\left(\frac{P}{P_o}\right) = B - \frac{A}{V_a^2} \quad (14)$$

produzia uma região linear onde o filme é condensado. Sendo  $P/P_o$  a pressão relativa do sistema,  $V_a$  o volume adsorvido, B o coeficiente linear da reta e A é a sua inclinação ou o coeficiente angular. A quantidade adsorvida pode ser relacionada pela densidade estatística do filme adsorvido (espessura do filme) pela expressão

$$t = \left[ \frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P_o}{P}\right)} \right]^{1/2} \quad (15)$$

Para a molécula adsortiva e a classe de material que está sendo testado, os valores empíricos 13,99 e 0,034 (valores utilizados para  $N_2$  e carvão ativado) podem ser substituídos pelos coeficientes angular e linear da Eq. (14).

Uma outra equação utilizada neste trabalho para caracterização de materiais micro e mesoporosos foi a de Halsey ou Frenkel-Halsey-Hill. A expressão geral de Halsey é tipicamente usada na forma

$$t = 3,54 \times \left[ \frac{-5}{\text{Ln}\left(\frac{P}{P_o}\right)} \right]^{1/3} \quad (16)$$

que é a preferida como a representante analítica da isoterma padrão de adsorção, a pressões relativas altas (região de multicamada), ou seja, a referida expressão é utilizada para regiões onde a condensação capilar está ocorrendo (mesoporos).

O volume dos microporos é determinado a partir de um gráfico  $t$ , onde os dados de adsorção são colocados em termos do volume do gás adsorvido,  $V_a$ , na pressão relativa  $P/P_o$  em função de  $t$ . A extrapolação da região linear até o eixo de adsorção ( $V_a$ ) fornece uma interseção equivalente ao volume do microporo (WEBB & ORR Jr, 1997)

### **3.1.2.2.2 - TÉCNICA DE ANÁLISE DA ÁREA E VOLUME DE MESO E MACROPOROS**

Mesoporos geralmente são definidos como aqueles poros que têm diâmetros entre 2 e 50 nm e macroporos aqueles que possuem diâmetros maiores que 50 nm. Sabe-se que os espaços porosos dos mesoporos são preenchidos com adsorbato condensado a pressões um pouco abaixo da pressão de vapor saturado do adsorbato. Quando combinado com uma função de correlação que relata tamanho dos poros com pressão crítica de condensação, esse conhecimento pode ser usado para caracterizar a distribuição dos tamanhos dos mesoporos de um adsorvente. A função de correlação mais comumente usada é a equação de Kelvin (WEBB & ORR Jr, 1997).

O método proposto por Barrett, Joyner e Halenda, denominado de método BJH, é baseado na equação de Kelvin, que relaciona a pressão de vapor do adsorbato liquefeito no equilíbrio e o raio de curvatura da superfície. O método considera um esvaziamento imaginário do adsorbato condensado nos poros, em etapas, à medida que a pressão relativa é diminuída. A espessura da camada adsorvida que permanece sob as paredes dos poros,  $t$ , é calculada por uma das equações propostas por Harkins e Jura, Halsey e/ou Broekhoff e de Boer. O método fornece bons resultados para poros com

raio mínimo de 3,5 nm. A técnica de análise do volume de mesoporos segue os mesmos princípios da técnica utilizada para o cálculo da área e volume de microporos (WEBB & ORR Jr, 1997).

### 3.2 - METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSP) é uma técnica multivariada de otimização, baseada em planejamentos fatoriais, que vem sendo utilizada com muito sucesso na modelagem empírica de diversos processos industriais (BARROS NETO *et al.*, 2001). Métodos tradicionais univariados de otimização, que permitem variar um só fator de cada vez, mantendo-se fixos todos os outros fatores, são adequados quando os fatores são independentes entre si. Em sistemas mais complexos, nos quais interações sinérgicas ou antagônicas são comuns, a otimização univariada pode produzir resultados enganosos (EIRAS & ANDRADE, 1996).

Em geral, se quer saber como um produto, processo, ou sistema, envolvendo uma resposta,  $y$ , depende das variáveis de entrada, ou controladas,  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ . A verdadeira relação entre a resposta e as variáveis independentes seria descrita por

$$y = f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) + \varepsilon \quad (17)$$

Onde o termo  $\varepsilon$  representa as fontes de variabilidade não expressas por  $f$  ou o erro experimental. As variáveis  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$  são geralmente chamadas de variáveis naturais porque são expressas nas unidades originais de medida, como minutos, graus Celsius, g/L, etc. Por convenção, na modelagem de superfícies de respostas, as variáveis naturais são transformadas em variáveis codificadas,  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . A transformação consiste em subtrair a média do valor da variável e dividir o resultado pela metade da amplitude da variação.

Como a forma da verdadeira resposta  $f$  é quase sempre desconhecida e complicada, na MSR tenta-se encontrar uma função aproximada de  $f$ . Em geral, uma expressão polinomial de ordem pequena, em uma região restrita das variáveis independentes, é apropriada. Para o caso de duas variáveis independentes, um modelo de primeira ordem em termos das variáveis codificadas é expresso por

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon \quad (18)$$

Sendo  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  e  $\beta_2$  os parâmetros do modelo. Este modelo é também chamado de modelo de efeitos principais porque inclui apenas os efeitos principais das variáveis  $x_1$  e  $x_2$ . Se há interação entre estas variáveis, um outro termo pode ser adicionado ao modelo conforme a Eq. (19).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (19)$$

Quando se verifica uma forte curvatura que não pode ser explicada apenas pelo termo de interação pode-se adotar um modelo de segunda ordem, expresso por

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_2 x_2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (20)$$

O modelo de segunda-ordem é muito utilizado na MSR por sua flexibilidade e pela facilidade em estimar seus parâmetros utilizando o método dos mínimos quadrados. Além do mais, a prática mostra que este modelo tem resolvido com sucesso problemas reais de modelagem (MYERS & MONTGOMERY, 1995).

A metodologia de superfície de resposta é de natureza seqüencial e pode ser dividida, de maneira geral, em três fases distintas (MYERS & MONTGOMERY, 1995). Em uma primeira etapa, chamada de *triagem de variáveis*, procura-se investigar quais os fatores que realmente afetam a resposta de interesse. Neste caso podem ser

empregados planejamentos fatoriais completos ou fracionários, se o número de variáveis for elevado.

Tendo selecionado os fatores importantes, a segunda etapa tem como objetivo descrever quantitativamente a influência destas variáveis sobre a resposta, bem como as possíveis interações entre os fatores. Para fazer isso com o mínimo de experimentos, pode-se usar planejamentos fatoriais completos de dois níveis (BARROS NETO *et al.*, 2001), ajustando-se modelos de primeira ordem. Nesta fase, avalia-se se os níveis dos fatores resultam em uma resposta próxima à ótima, ou se o processo está operando em alguma outra região. Neste último caso, deve-se ajustar os níveis das variáveis do processo de forma a mover o processo para a região ótima, usando, por exemplo, o caminho de máxima inclinação.

Quando o processo está operando próximo ao ótimo, deve-se obter um modelo que represente bem a verdadeira função de resposta. Modelos de segunda-ordem, como já citado, são geralmente empregados, já que a verdadeira superfície de resposta usualmente exibe curvatura próxima ao ponto ótimo.

Para se estimar os parâmetros de um modelo quadrático podem ser empregados, por exemplo, planejamentos compostos centrais, Box-Behnken ou Doehlert. O planejamento Doehlert, embora menos conhecido do que os outros dois, tem como vantagens: a eficiência (definida como o número de coeficientes-b que podem ser estimados dividindo-se pelo número de experimentos); a possibilidade de apresentar uma distribuição uniforme de pontos experimentais no espaço estudado; a habilidade para explorar o domínio por inteiro e a sua potencial seqüencialidade, isto é, permite reutilizar experimentos se os níveis não forem bem escolhidos (MASSART *et al.*, 1997).



BAÇAOUI *et al.* (1998) exploraram a técnica de planejamentos fatoriais para estudar a influência da temperatura de carbonização, tempo de residência no reator, granulometria da matéria-prima, atmosfera de N<sub>2</sub> e pré-processamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sobre a composição química do carvão ativado (relação - H/C e O/C), rendimento de produção, capacidade máxima de adsorção de azul de metileno e iodo. Os carvões ativados obtiveram para análise de iodo (600-1130 mg/g) e para a análise de azul de metileno (40-400 mg/g). Os resultados considerados neste estudo serviram de base para o estudo de otimização das condições de preparação de carvões ativados de alta qualidade.

Em 2001, BAÇAOUI *et al.* publicaram o referido trabalho de otimização das condições de preparação dos carvões por ativação física com vapor d'água, provenientes do resíduo sólido gerado pela extração do azeite de oliva, empregando um planejamento ou matriz de Doehlert. Os fatores ou variáveis mais significativos com relação às respostas estudadas (área de BET, adsorção de azul de metileno e iodo, volume de microporos, volume de mesoporos por porosimetria de mercúrio e área superficial externa) foram o tempo de ativação e a temperatura de ativação. Os carvões apresentaram área de BET de 514-1271 m<sup>2</sup>/g, número de iodo de 741-1495 mg/g, índice de azul de metileno de 115-490 mg/g, volume de microporos de 0,225-0,377 cm<sup>3</sup>/g, volume de poros com diâmetros maiores que 3,7 nm, de 0,217-0,557 cm<sup>3</sup>/g e área superficial externa de 31-132 m<sup>2</sup>/g. Vale a pena ressaltar que estes carvões foram pré-carbonizados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## **CAPITULO 4**

### **4.0 – MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo são abordados os tópicos referentes aos materiais utilizados na produção dos carvões ativados provenientes do mesocarpo do coco verde da baía, bem como os equipamentos e métodos aplicados a sua caracterização. Ainda no contexto deste capítulo, encontram-se as discussões dos métodos empregados no estudo das variáveis significativas do processo de obtenção do carvão ativado e da aplicação do referido carvão na remoção de um corante têxtil em reatores tipo batelada.

#### **4.1 – CARVÕES ATIVADOS**

##### **4.1.1 – PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA**

O coco-da-baía ou coco verde foi coletado em depósitos de lixo de lanchonetes e restaurantes do campus I da UFPB, João Pessoa - PB. Inicialmente ele foi separado de seu endocarpo e cortado em pedaços uniformes de aproximadamente 4 cm x 2 cm x 3 cm. O material foi então lavado com água e depois escorrido para retirada do excesso de água. O mesocarpo do coco verde foi utilizado na produção de carvão ativado, no mesmo dia da coleta, evitando o uso de mesocarpos de um dia para o outro, visto que a velocidade de desidratação deste material é bastante rápida, além da proliferação de fungos que atacam suas fibras.

#### **4.1.2 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**

A seqüência do processo de decomposição térmica ocorrida no mesocarpo do coco verde durante a carbonização pode ser acompanhada por meio de termogramas experimental e diferencial (TG e DTG). A seleção da temperatura de carbonização da matéria-prima utilizada na produção de carvão ativado foi baseada em análise de curvas termogravimétricas que foram geradas por uma termobalança, marca Shimadzu, modelo TGA-50.

Foi utilizada uma faixa de temperatura para as curvas de decomposição térmica entre 25 °C e 900 °C, com razão de aquecimento de 8, 10 e 12 °C/min (mesmos níveis para razão de aquecimento utilizados no planejamento fatorial), em atmosfera ambiente. Foram utilizadas amostras de cerca de 18 mg, pesadas na termobalança com precisão de 1 mg.

#### **4.1.3 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS**

A carbonização e a ativação do mesocarpo do coco verde foram realizadas em um reator tubular de leito fixo rotativo, acoplado a um forno elétrico (CHINO), o qual permite o estabelecimento de programas de pirólise e de ativação. Nesses programas é possível se estabelecer os perfis de temperatura desejados ao longo do tempo, bem como a razão de aquecimento desejada com controlador de temperatura e de razão de aquecimento, conforme mostra a Figura 5 (a). A ativação foi iniciada na temperatura definida através da análise termogravimétrica, com um fluxo constante de vapor de 0,8 kg/h, proveniente de uma caldeira elétrica acoplada ao forno, conforme mostra a Figura 5 (b). Cerca de 1890g de mesocarpo de coco verde foi abastecido no reator por batelada.



**Figura 5. (a) Forno rotativo CHINO. (b) Gerador de vapor CHINO**

#### 4.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Ao término do processo de ativação, os carvões são pesados de forma a se obter o rendimento, fazendo-se uso da Eq. (21).

$$R\% = \frac{\text{massa(g) de carvão}}{\text{massa(g) de material bruto}} \times 100 \quad (21)$$

Os carvões foram macerados e passados em peneira ABNT 0,30 (0,297 mm), onde o material passante foi recolhido e levado à estufa por no mínimo 3 h a uma temperatura de  $105 \pm 5$  °C, para então serem utilizados em futuras análises de caracterização (JIS - K1474, 1991).

Os carvões ativados produzidos neste trabalho foram caracterizados quanto à massa específica aparente, pH, umidade, área superficial e porosidade, além de serem avaliados em meio líquido por soluções de iodo e azul de metileno. Por último o carvão ativado que apresentou máxima capacidade de adsorção para o iodo e azul de metileno, na etapa de otimização, foi lavado seguidas vezes com água destilada, sendo depois

levado à estufa por no mínimo 3 h e finalmente utilizado nos estudos de adsorção de um corante reativo (*Remazol black B*).

#### **4.2.1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA**

A avaliação físico-química dos carvões ativados foi realizada através das análises de pH (pHmetro Radelkis, OP-265/1), teor de cinzas, utilizando mufla (Altronic), massa específica aparente e umidade (JIS – K 1474, 1991).

#### **4.2.2 – AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM FASE GASOSA - ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE**

Através da avaliação da capacidade de adsorção dos carvões ativados em meio gasoso pode-se estimar suas áreas superficiais bem como prever a porosidade dos mesmos. A adsorção em fase gasosa foi processada com uma mistura de N<sub>2</sub> e He (1:5) à -196 °C. Um analisador de superfície e porosímetro (Micromeritics, ASAP 2000), interfaciado a um PC por meio do programa asap2000 V3.01 foi empregado para as medições dos carvões produzidos de acordo com o planejamento fatorial exibido na tabela 1. Na caracterização final dos carvões foi empregado um analisador de superfície (Gemini 2375) interfaciado a um PC por meio do programa Gemini 2375 V4.01. Antes de serem analisadas as amostras foram degaseificadas a 140 °C por no mínimo 4 h a um vácuo de 100 mmHg. A área superficial de cada carvão ativado foi calculada empregando-se o método de BET (BRUNAUER *et al.*, 1938). Os cálculos da área e do volume de microporos e da área e do volume de mesoporos foram desenvolvidos utilizando o método t-Harkins & Jura (HARKINS & JURA, 1944) e BJH (BARRETT *et al.*, 1951), respectivamente.

### 4.2.3 – AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DOS CARVÕES ATIVADOS EM FASE LÍQUIDA COM IODO E AZUL DE METILENO

Informações adicionais quanto à distribuição dos tamanhos de poros dos carvões ativados foram obtidas comparando-se as características de adsorção para dois diferentes adsorbatos, o azul de metileno e o iodo. A escolha destas moléculas é justificada por suas propriedades, forma e polaridade, além de serem utilizadas para prever a capacidade do carvão ativado em adsorver micropoluentes em efluentes e fornecer uma estimativa das áreas de microporos e mesoporos do carvão (LUSSIER *et al*, 1994).

O número de iodo é definido operacionalmente pela norma JIS (Japanese Industrial Standard, JIS K 1474), como sendo a quantidade de iodo adsorvido em mg por g de carvão quando a concentração de iodo total no equilíbrio é 0,02 mol/L.

O azul de metileno é um corante orgânico catiônico comumente usado para caracterizar carvões ativados mesoporosos (BRUNAUER, 1945). A norma JIS o define operacionalmente como a quantidade de adsorção de azul de metileno como a quantidade de azul de metileno adsorvido quando a concentração residual é de 0,24 mg/L. Da mesma forma que o número de iodo, é determinado a partir de uma isoterma de Freundlich com 3 ou 4 pontos.

Foram utilizados nestes experimentos, azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ , 99,95%, PM = 385,9 mol/g, Merck) e iodo ( $I_2$ , 99,9%, PM = 254,0 mol/g, Reagen) grau analítico. Os referidos experimentos de adsorção foram conduzidos à temperatura de  $28 \pm 2^\circ C$ , sob agitação constante. As concentrações residuais das soluções de iodo e azul de metileno foram determinadas por técnicas de volumetria com tiosulfato de sódio e por espectrofotometria de absorção molecular (espectrofotômetro HP 8453 com arranjo de

fotodiodo, resolução de 1 nm e tempo de integração de 0,1 s) no comprimento de onda de 665 nm, respectivamente.

### **4.3 – OTIMIZAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DOS CARVÕES ATIVADOS**

Três variáveis de processo foram identificadas, em estudos preliminares, como capazes de influenciar a capacidade de adsorção do carvão ativado: o tempo de ativação (t), a razão de aquecimento (R) e a temperatura máxima de ativação (T). Inicialmente, para avaliar a influencia destas variáveis na capacidade de adsorção do carvão ativado foi utilizado um planejamento fatorial  $2^3$  completo, com experimentos em triplicata no ponto central, de forma a realizar o teste de curvatura e estimar o erro experimental, totalizando, assim, 11 experimentos. Os níveis das variáveis selecionados foram 5 e 25 minutos para o tempo de ativação, 750 °C e 850 °C para a temperatura máxima de ativação e razões de aquecimento de 8 e 12 °C/min. As condições experimentais de cada ensaio estão resumidas na Tabela 1A. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória e seguindo-se a convenção usual, os dois valores extremos dos níveis dos fatores são identificados com -1 (nível baixo) e +1 (nível alto), conforme mostra a Tabela 1B. As respostas estudadas foram: área superficial pelo método de BET ( $U_1$ ), área de mesoporos ( $U_2$ ), número de iodo ( $U_3$ ), índice de azul de metileno ( $U_4$ ), volume de mesoporos ( $U_5$ ) e área de microporos ( $U_6$ ).

TABELA 1A. Níveis dos fatores.

Fatores	Variáveis	Código das	Nível		
			-	Central	+
Temperatura final de Ativação	°C	T	750	800	850
Tempo de ativação	min.	t	5	15	25
Razão de Aquecimento	°C/min	R	8	10	12

TABELA 1B. Matriz de planejamento

Experimento	T	t	R
01	-	-	-
02	+	-	-
03	-	+	-
04	+	+	-
05	-	-	+
06	+	-	+
07	-	+	+
08	+	+	+
09	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Uma vez definidos os fatores significativos foram realizados novos experimentos, de acordo com a matriz de Doehlert, com o objetivo de obter as estimativas dos parâmetros de modelos quadráticos para as respostas estudadas. Os novos níveis das variáveis foram definidos levando-se em conta a região de melhores respostas obtidas no planejamento fatorial, como também um rendimento mínimo de 1% na produção do carvão. A matrix de planejamento de Doehlert e as respectivas condições experimentais empregadas estão apresentadas na Tabela 2. Para estimar o erro experimental utilizou-se o resultado dos experimentos 06, 08 e 09 (replicatas autênticas do ponto central do fatorial da Tabela 1). Todos os cálculos foram realizados segundo BARROS NETO *et al.* (2001), utilizando-se o programa Statistica v. 5.1 (STATSOFT, 1998). Para estimar a curvatura, calculou-se a diferença entre a média dos resultados para o ponto central e a média dos resultados para todos os outros pontos.



Construindo-se o intervalo com 95% de confiança em torno desta diferença, avaliando-se o valor zero encontrado dentro deste intervalo.

TABELA 2. Matriz experimental de Doehlert, nas variáveis codificadas e condições experimentais correspondentes

No exp.	Temperatura X <sub>1</sub>	Tempo X <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	Tempo (min.)
01	0	1	850	30
02	0	-1	850	10
03	0,866	0,5	900	25
04	0,866	-0,5	900	15
05	-0,866	0,5	800	25
06	-0,866	-0,5	800	15
07	0	0	850	20
08	-0,866	-0,5	800	15
09	-0,866	-0,5	800	15

#### 4.4 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO EM RELAÇÃO AO CORANTE REATIVO *Remazol black B*

O carvão ativado que apresentou as melhores características físico-químicas, além da área superficial e porosidade na etapa de otimização, foi avaliado quanto a sua capacidade de adsorção em relação ao corante comercial *Reativo black 5* ou *Remazol black B* (Ciba-Geiger) (Fig. 6). Este tipo de corante é um dos mais utilizados nas indústrias têxteis, juntamente com os corantes ácidos, sendo desta maneira bastante encontrado na maioria dos efluentes deste tipo de indústria.

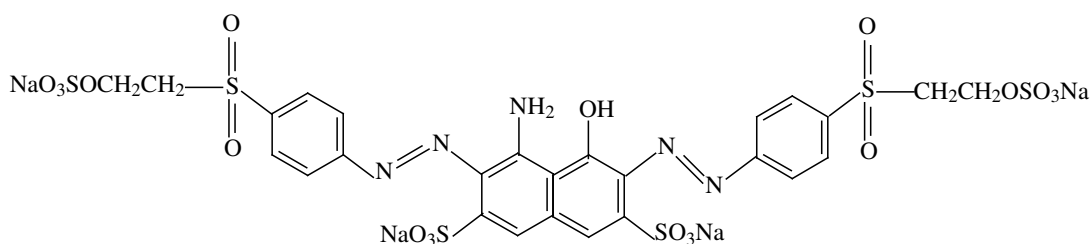


Figura 6. Estrutura molecular do corante reativo *Remazol black B* (AL-DEGS *et al.*, 2000, p.928).

#### 4.4.1 – EVOLUÇÃO CINÉTICA

Para uma corrida cinética típica de transferência de massa, foi utilizado o método da imersão em banho finito (RUTHVEN, 1984; AZEVEDO, 1993). Em cada experimento foram colocadas exatamente 25 mg de carvão ativado e 25 mL de uma solução 150 mg/L do corante *Remazol black B*, em erlenmeyer com tampa, mantendo-se o pH em 5,6, com solução tampão fosfato 0,5 mol/L. Os frascos contendo adsorvente e adsorbato foram deixados em mesa agitadora a  $25 \pm 2$  °C até os tempos de 1, 2, 5, 10, 15, 25, 35, 50, 75, 105, 135, 165 e 195 min. As amostras foram então filtradas em papel de filtro quantitativo e as concentrações residuais do corante foram determinadas por espectrofotometria de absorção molecular na região uv – visível em um equipamento Fenton 435 no comprimento de onda de 597 nm (absorção máxima do corante). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

#### 4.4.2 – EXPERIMENTOS DE EQUILÍBRIO

Os experimentos de equilíbrio foram realizados em frascos erlenmeyer de 25 ml, aos quais foram adicionados 25 mg de carvão ativado e soluções do corante em concentrações que variaram de 50 mg/L a 320 mg/L. O pH das soluções do corante foi mantido em 5,6, por meio de uma solução tampão fosfato, 0,5 mol/L. O sistema, adsorvente/adsorbato, foi deixado em mesa agitadora a  $24^{\circ}\text{C} \pm 2$  até o tempo para atingir o equilíbrio, determinado nos experimentos cinéticos. Após filtração das amostras, as concentrações residuais do adsorbato foram determinadas por espectrofotometria de absorção molecular na região uv – visível no comprimento de onda de 597 nm. Os experimentos foram realizados em triplicata e os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir.

## CAPITULO 5

### 5.0 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

O mesocarpo do coco verde foi pirólisado em um reator tubular rotativo a uma temperatura um pouco acima de 500 °C, determinada pela análise termogravimétrica do mesocarpo do coco verde. Os carvões resultantes da pirólise do mesocarpo do coco verde foram ativados a uma temperatura inicial de 500 °C, monitorada pelo termopar central ao reator. Os carvões ativados foram caracterizados por adsorção em meio gasoso e líquido. Os resultados da caracterização dos carvões obtidos neste trabalho além do estudo de adsorção do corante *Remazol black B* pelo carvão ativado obtido da etapa de otimização são apresentados a seguir.

#### 5.1 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TGA) e a análise diferencial térmica (DTA) foram usadas para avaliar o comportamento da decomposição pirolítica da celulose, hemicelulose e lignina do mesocarpo do coco verde. Os termogramas para as três razões de aquecimento estudadas podem ser divididos em três estágios de decomposição (Figura 17,18 e 19, APÊNDICES).

Os resultados da decomposição termogravimétrica do mesocarpo do coco verde são mostrados na Tabela 3. Verifica-se que a perda de água referente ao primeiro estágio  $\Theta_1$  dos termogramas atingi uma velocidade máxima de desidratação a 130 °C. A etapa subsequente, caracterizada pela despolimerização da celulose e hemicelulose,

alcança uma velocidade máxima a 300 °C. A etapa que marca o final da pirólise é caracterizada também pela decomposição da lignina, ocorrendo uma velocidade máxima do evento a 500 °C. Deve-se entender que a verdadeira decomposição pirolítica só ocorre nas transições  $\Theta_2$  e  $\Theta_3$ .

Examinando-se a Tabela 3 fica evidente que para o mesocarpo do coco verde a carbonização está completa a uma temperatura um pouco superior a 500 °C. O progressivo aquecimento resultará na formação do carvão via um rearranjo térmico interno, que por fim fornece camadas pseudografíticas com interstícios microporosos que podem ser mais desenvolvidos na etapa de ativação com vapor d'água, levando desta maneira ao aparecimento de mesoporos (MACKAY & ROBERTS, 1982).

Foi adotada em nossos experimentos a temperatura de 500° C para o início da ativação, visto que nesta temperatura o material no interior do reator já se encontra totalmente pirólisado. Os termogramas também indicaram, através das perdas de massas sofridas em cada estágio, que a composição química média do mesocarpo do coco verde é constituída de 85% de água, 7% de celulose + hemicelulose, 7% de lignina e 2% de cinzas.

TABELA 3. Faixas de temperaturas da curva de análise termogravimétrica do mesocarpo do coco verde, nos três eventos de decomposição para as razões de 8, 10 e 12° C/min. Em parênteses encontram-se as velocidades máximas de cada evento.

Estágios	Razões de aquecimento		
	8°C/min	10 °C/min	12 °C/min
	Faixas de temperatura (Velocidade máxima em cada evento)		
Desidratação $\Theta_1$	26,4 – 129,3 °C (85,6 °C)	26,4 – 132,3 °C (87,5 °C)	27,0 – 146,4 °C (94,6 °C)
Hemicelulose e Celulose $\Theta_2$	129,3 – 355,7 °C (290,9 °C)	132,3 – 363,2 °C (288,1 °C)	146,4 – 367,0 °C (305,9 °C)
Lignina $\Theta_3$	355,7 – 554,5 °C (474,1 °C)	366,2 – 522,3 °C (450,8 °C)	367,5 – 577,1 °C (493,2 °C)

## 5.2 - OTIMIZAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DOS CARVÕES ATIVADOS

### 5.2.1 - AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS SIGNIFICATIVAS

Os resultados obtidos usando o planejamento experimental da Tabela 1B estão apresentados na Tabela 4. Os efeitos principais e de interação, bem como as estimativas do desvio padrão de cada efeito ( $s_{\text{efeito}}$ ) e curvatura estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 4. Resultados dos experimentos do planejamento experimental da Tabela 1B para as respostas estudadas ( $U_1$  = área superficial pelo método de BET), ( $U_2$  = área de mesoporos), ( $U_3$  = número de iodo), ( $U_4$  = índice de azul de metileno), ( $U_5$  = volume de mesoporos) e ( $U_6$  = área de microporos).

Exp.	$U_1$ (m <sup>2</sup> /g)	$U_2$ (m <sup>2</sup> /g)	$U_3$ (mg/g)	$U_4$ (mg/g)	$U_5$ (cm <sup>3</sup> /g)	$U_6$ (m <sup>2</sup> /g)
1	384,0	25,8	505,0	5,4	0,026	326,6
2	553,1	46,6	820,0	88,9	0,042	451,7
3	634,6	100,4	740,0	62,9	0,086	451,8
4	768,4	118,7	854,0	123,2	0,092	495,9
5	403,3	21,9	510,0	6,0	0,019	348,4
6	542,4	46,4	760,0	66,4	0,042	442,3
7	611,7	96,3	800,0	62,8	0,086	455,7
8	734,4	125,5	817,0	132,4	0,099	464,2
9	628,5	74,3	810,0	81,1	0,064	471,0
10	662,8	88,6	780,0	77,0	0,074	491,5
11	603,1	69,5	805,0	82,5	0,058	455,1

TABELA 5. Estimativa dos efeitos principais e de interação e seus erros padrão para as respostas estudadas ( $U_1$ ), ( $U_2$ ), ( $U_3$ ), ( $U_4$ ), ( $U_5$ ) e ( $U_6$ ). Estão destacados em **negrito** os efeitos estatisticamente significativos, no nível de 95% de confiança.

Efeitos	Respostas					
	$U_1$	$U_2$	$U_3$	$U_4$	$U_5$	$U_6$
Média dos efeitos	579,0 ± 11	72,7 ± 3,5	725,7 ± 5,7	68,5 ± 1,0	0,062 ± 0,003	429,6 ± 6,5
Curvatura	105 ± 41	9,5 ± 13,5	<b>146 ± 22</b>	<b>23,4 ± 3,8</b>	0,008 ± 0,011	<b>85 ± 24</b>
Efeitos principais						
T - °C	<b>141 ± 22</b>	23,2 ± 7,0	<b>174 ± 11</b>	<b>68,4 ± 2,0</b>	0,015 ± 0,006	<b>68 ± 13</b>
t - min	<b>217 ± 22</b>	<b>75,1 ± 7,0</b>	<b>154 ± 11</b>	<b>53,6 ± 2,0</b>	<b>0,059 ± 0,006</b>	<b>75 ± 13</b>
R - °C/min	-12 ± 22	-0,3 ± 7,0	-12 ± 11	-3,2 ± 2,0	0,000 ± 0,006	-4 ± 13
Efeitos de Interação						
Tt	-13 ± 22	0,5 ± 7,0	<b>-108 ± 11</b>	-3,5 ± 2,0	-0,005 ± 0,006	-42 ± 13
TR	-10 ± 22	3,7 ± 7,0	-37 ± 11	-3,4 ± 2,0	0,004 ± 0,006	-17 ± 13
tR	-16 ± 22	1,7 ± 7,0	23 ± 11	7,8 ± 2,0	0,004 ± 0,006	-10 ± 13
TtR	5 ± 22	1,8 ± 7,0	12 ± 11	8,1 ± 2,0	0,000 ± 0,006	-1 ± 13
$t_{(2, 0,95)} \times S_{\text{efeito}}$	95	30,1	47	8,6	0,026	56

$U_1$  = Área superficial calculada pelo método de BET; ( $U_2$ ) = área de mesoporos; ( $U_3$ ) = número de iodo; ( $U_4$ ) = índice de azul de metileno; ( $U_5$ ) = volume de mesoporos; ( $U_6$ ) = área de microporos.

Para avaliar a significância estatística dos efeitos calculou-se os intervalos com 95% de confiança para cada efeito. São considerados significativos os efeitos cujos valores absolutos são superiores aos valores apresentados na última linha da Tabela 5.

Analisando-se os valores da Tabela 5, verifica-se que a variável razão de aquecimento não mostrou efeito significativo para as variáveis estudadas.

Uma análise feita a partir dos resultados obtidos para área superficial pelo método de BET ( $U_1$ ), área de mesoporos ( $U_2$ ), volume de mesoporos ( $U_5$ ) e área de microporos ( $U_6$ ) mostra que o tempo de ativação influenciou mais nestas respostas. Ao contrário destas respostas, o aumento da adsorção de iodo ( $U_3$ ) e azul de metileno ( $U_4$ ) está mais relacionado à temperatura final de ativação. No caso de ( $U_2$ ) e ( $U_5$ ), o efeito da temperatura não foi sequer considerado significativo na faixa estudada.

Também não foram considerados estatisticamente significativos os efeitos de interação de dois e três fatores, exceto no caso do número de iodo que apresentou efeito de interação antagônica entre as variáveis: temperatura e tempo, sendo por isso seus resultados interpretados separadamente.

Elevando-se o tempo de ativação de 5 min para 25 min há, em média, um acréscimo de  $217 \text{ m}^2/\text{g}$  (47 %) na área superficial;  $75,1 \text{ m}^2/\text{g}$  (247 %) na área de mesoporos;  $68,6 \text{ m}^2/\text{g}$  (544 %) para a adsorção do azul de metileno;  $0,059 \text{ cm}^3/\text{g}$  (133 %) no volume de mesoporos e  $75 \text{ m}^2/\text{g}$  (14 %) na área de microporos. Assim, um maior tempo de contato do vapor d'água na superfície do carvão aumenta a área superficial bem como a porosidade do mesmo.

Este fato pode ser explicado pela razão do vapor d'água a temperaturas acima de  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  propiciar uma melhor oxidação das substâncias que obstruem os interstícios deixados pelo rearranjo térmico da estrutura do carvão na pirólise. Esta desobstrução leva à formação primeiramente de microporos. O conseqüente aumento do tempo de contato do vapor d'água sobre a superfície do carvão faz com que os poros existentes se

alarguem, formando mesoporos, além de propiciar a desobstrução de novos poros, formando novos microporos (BRADLEY & RAND, 1995, BAÇAOUÍ *et al.*, 1998).

Para a variável temperatura de ativação, aumentando-se de 750 °C para 850 °C, há uma elevação média de 141 m<sup>2</sup>/g (30 %) na área superficial; 68,4 mg/g (686 %) para a adsorção do azul de metileno e 68 m<sup>2</sup>/g (19 %) na área de microporos.

Finalizando a análise da Tabela 5, como há interação significativa entre as variáveis temperatura e tempo para a resposta referente ao número de iodo, é necessário interpretar conjuntamente os efeitos destes fatores, utilizando para tanto o diagrama proposto na Figura 7. A elevação do tempo de ativação de 5 minutos para 25 minutos aumenta o número de iodo em 263 mg/g se a temperatura de ativação for mantida em 750 °C. A temperatura de 850 °C esse efeito é menos acentuado (cerca de 45 mg/g).

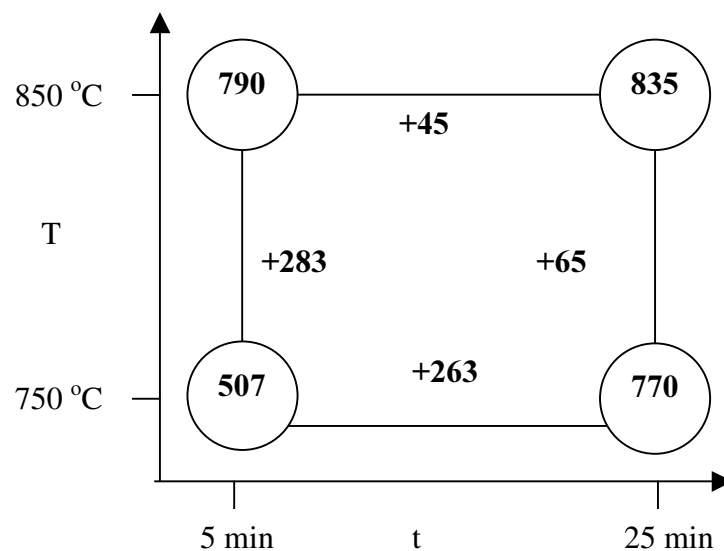


Figura 7. Diagrama T (temperatura final de ativação - °C) versus t (tempo final de ativação - min) para interpretação dos resultados do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> referente ao número de iodo. Os valores dos vértices do quadrado são as respostas médias.

Por outro lado, o efeito da elevação da temperatura de 750 °C para 850 °C é mais pronunciado quando o tempo de ativação é de 5 min (cerca de 283 mg/g). Com um



tempo de ativação de 25 min, o aumento da temperatura provoca um incremento de apenas 65 mg/g na adsorção do iodo. O aumento da temperatura associada ao aumento do tempo de ativação favorece a mudança de porosidade do carvão, ou seja, a região microporosa ( $d_i < 2$  nm) deixa de aumentar dando espaço ao aumento da região de mesoporos ( $2 \text{ nm} < d_i < 50 \text{ nm}$ ).

Com referência a análise do teste de curvatura, está não indica significância para a área de BET, área de mesoporos e volume de mesoporos, o que nos leva a concluir que a superfície de resposta na faixa dos fatores estudada é bem representada por um plano inclinado ( $U_1$ ) e retas ( $U_2$  e  $U_5$ ). Desprezando-se os fatores que não apresentaram significância estatística, calculou-se os parâmetros do modelo para estas respostas, conforme mostra as Eq. (22), (23) e (24). Para otimizar estas respostas deve-se ainda seguir o sentido de máxima inclinação indicado pelos modelos (BARROS NETO *et al.*, 2001).

$$U_1 = 580 (\pm 10) + 70 (\pm 10) x_1 + 110 (\pm 10) x_2 \quad (22)$$

$$U_2 = 72 (\pm 2) + 37 (\pm 4) x_2 \quad (23)$$

$$U_5 = 0,061 (\pm 0,003) + 0,029 (\pm 0,003) x_2 \quad (24)$$

sendo  $x_1$  e  $x_2$  as variáveis: temperatura e tempo, respectivamente, em unidades codificadas.

O mesmo teste de curvatura feito com o iodo, azul de metileno e área de microporos mostra curvatura significativa. Para ajustar um modelo quadrático

representando adequadamente a superfície destas respostas, experimentos adicionais foram efetuados.

### 5.2.2 - OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS SIGNIFICATIVAS

Devido a problemas operacionais no equipamento que fornece a área superficial e a porosidade do carvão ativado, apenas às respostas referentes ao índice de azul de metileno e índice de iodo foram consideradas nesta etapa de otimização. Como a variável razão de aquecimento não afetou significativamente as respostas na região estudada estabeleceu-se o valor de 10 °C/min, como um compromisso entre rapidez no processo e melhor distribuição do calor no interior do reator. Os resultados obtidos usando o planejamento experimental de Doehlert para a etapa de otimização estão apresentados na Tabela 6.

TABELA 6. Resultados para o número de iodo e azul de metileno dos experimentos realizados de acordo as condições definidas na Tabela 2.

No exp.	Condições Experimentais	Nº de Iodo (mg/g)	Azul de metileno (mg/g)
01	850/30/10	993,0	120,0
02	850/10/10	705,0	88,0
03	900/25/10	1143,0	179,0
04	900/15/10	1106,0	175,0
05	800/25/10	873,0	113,0
06	800/15/10	810,0	81,1
07	850/20/10	930,0	196,0
08	800/15/10	780,0	77,0
09	800/15/10	805,0	82,5

Ajustando-se um modelo quadrático aos dados obtidos para o índice de iodo obtem-se a seguinte equação

$$U_3 = 930(\pm 16) + 160,4(\pm 8,4)x_1 + 101(\pm 19)x_1^2 + 110,9(\pm 9,0)x_2 - 81(\pm 20)x_2^2 - 9(\pm 17)x_1x_2 \quad (25)$$

sendo  $x_1$  e  $x_2$  as variáveis: temperatura e tempo de ativação, em unidades codificadas.

São significativos, com 95% de confiança, os termos linear e quadrático para a variável temperatura e o termo linear para a variável tempo. Desprezando-se os termos não significativos, obtém-se a seguinte equação representando a relação entre o número de iodo e as variáveis: tempo e temperatura:

$$U_3 = 876,6(\pm 9,3) + 161,4(\pm 8,1)x_1 + 144(\pm 16)x_1^2 + 111(\pm 9,0)x_2 \quad (26)$$

Na Figura 8 encontra-se o gráfico da superfície de resposta para o número de iodo. Observa-se que os melhores resultados estão localizados na região definida por maiores tempos e temperaturas. Pela Figura 9, observa-se o bom ajuste deste modelo aos dados experimentais, também comprovado pela construção da tabela de análise de variância e realização do teste- F para falta de ajuste, no nível de 95% de confiança.

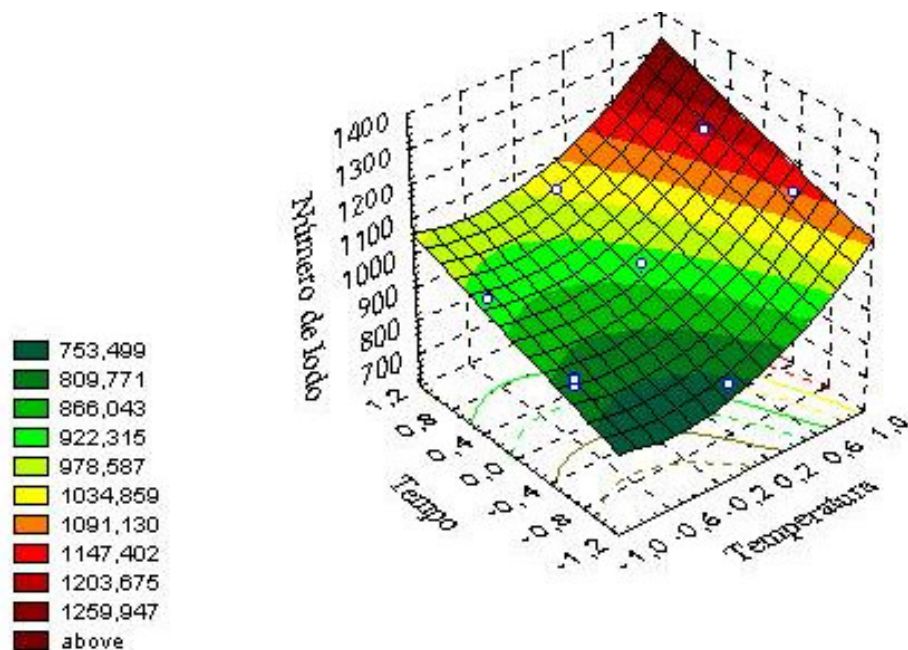


Figura 8. Superfície de resposta para o número de iodo

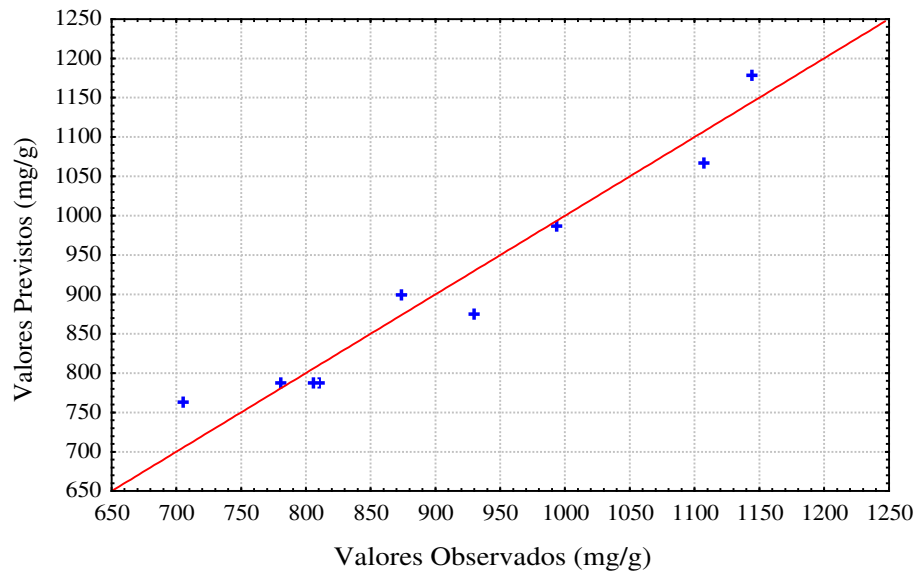


Figura 9. Valores previstos pelo modelo  $U_3 = 876,6(\pm 9,3) + 161,4(\pm 8,1)x_1 + 144(\pm 16)x_1^2 + 111(\pm 9,0)x_2$  contra os valores observados experimentalmente para o número de iodo.

No caso da resposta azul de metileno, obteve-se a seguinte equação ajustando-se um modelo quadrático aos dados da Tabela 6.

$$U_4 = 196,0(\pm 2,8) + 46,6(\pm 1,5)x_1 - 48,5(\pm 3,4)x_1^2 + 16,9(\pm 1,6)x_2 - 92(\pm 3,5)x_2^2 - 17,0(\pm 3,0)x_1x_2 \quad (27)$$

Todos os termos são considerados significativos (95 % de confiança) e a superfície de resposta para o azul de metileno está representada na Figura 10. O gráfico da Figura 11 demonstra um modelo bem ajustado aos dados experimentais, também evidenciado no teste-F para falta de ajuste, com 95% de confiança.

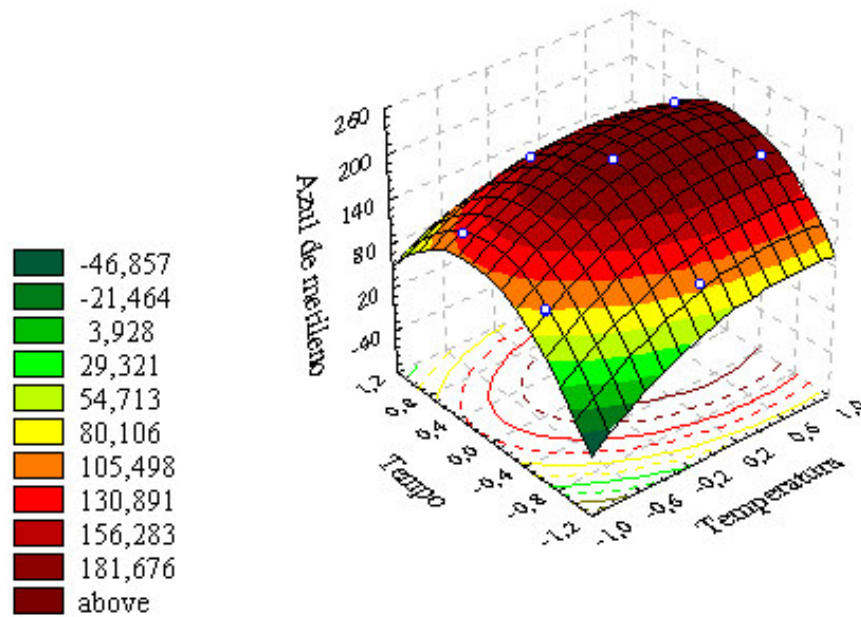


Figura 10. Superfície de resposta para a adsorção do azul de metileno.

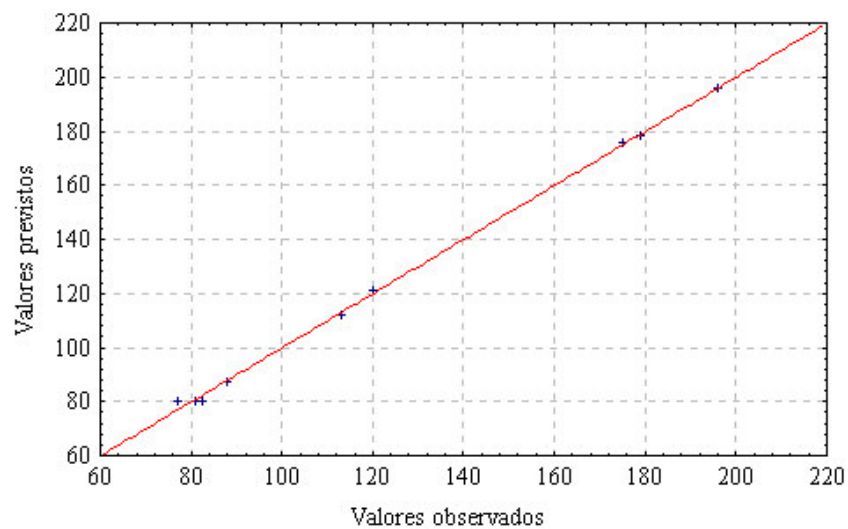
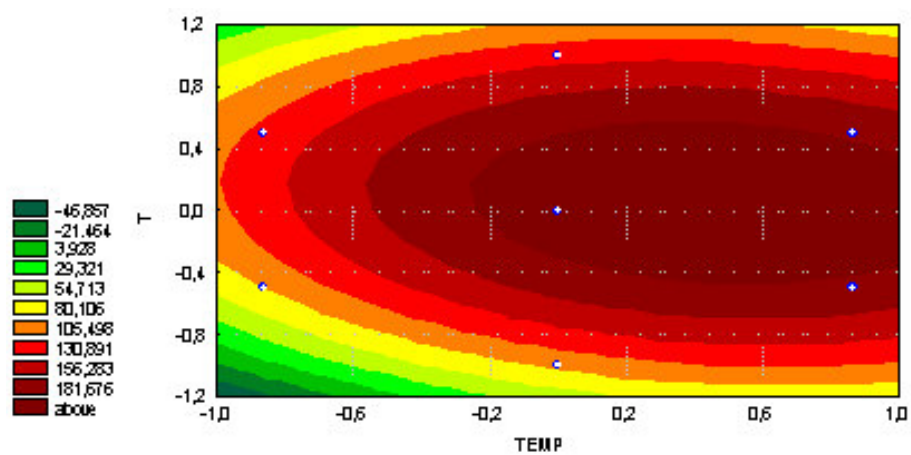


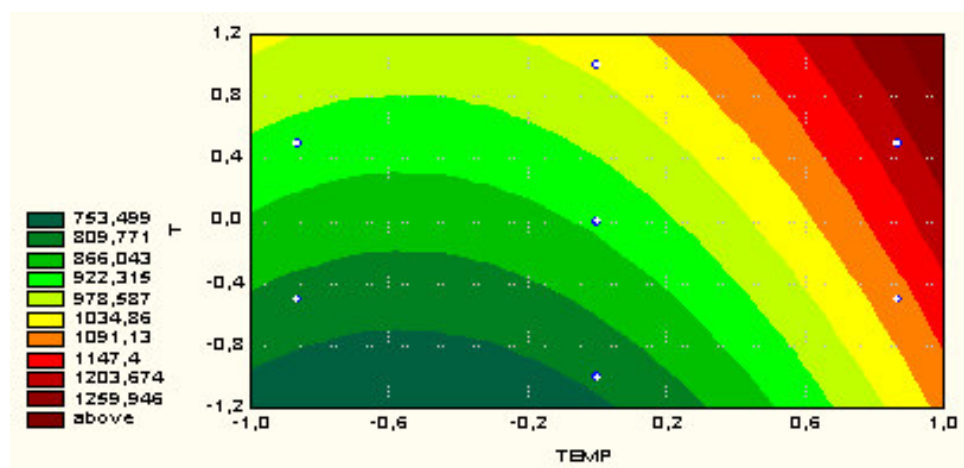
Figura 11. Valores previsto pelo modelo  $U_4 = 196,0(\pm 2,8) + 46,6(\pm 1,5)x_1 - 48,5(\pm 3,4)x_1^2 + 16,9(\pm 1,6)x_2 - 92(\pm 3,5)x_2^2 - 17,0(\pm 3,0)x_1x_2$  contra os valores observados experimentalmente para a adsorção do azul de metileno.

O principal objetivo desta etapa é determinar o tempo e a temperatura de ativação para preparar carvões ativados provenientes do mesocarpo do coco verde com máxima capacidade adsorptiva para remover de forma eficiente poluentes, tais como

corantes de efluentes têxteis e outros contaminantes encontrados em águas residuárias industriais. Observando-se as curvas de nível para as respostas número de iodo e azul de metileno (Figura 12), verifica-se que carvões preparados com tempos de ativação de 25 minutos e temperatura de ativação de 900 °C atenderiam simultaneamente esses dois parâmetros de qualidade. Uma caracterização mais completa deste carvão está apresentada na Tabela 7.



(a)



(b)

Figura 12. Curvas de nível para as respostas: (a) Número de iodo, (b) Índice de azul de metileno. Onde T (temperatura) e TEMP (tempo) em variáveis codificadas.

TABELA 7. Especificações do carvão ativado do mesocarpo do coco verde  
\*900/25/10

Parâmetros de Qualidade	Resultado	Parâmetros de Qualidade	Resultado
Área de BET	819,0 m <sup>2</sup> /g	pH (antes da lavagem)	10
Área de microporos	521,0 m <sup>2</sup> /g	pH (após lavagem)	7
Área de Langmuir	1222,0 m <sup>2</sup> /g	Umidade	2,5%
Área superficial externa	297,0 m <sup>2</sup> /g	Granulometria	90% (0,297mm)
Área de mesoporos	288,0 m <sup>2</sup> /g	Numero de iodo	1143,0 mg/g
Teor de cinzas	20%	Índice de azul de metileno	179,0 mg/g
Densidade aparente	0,15 g/cm <sup>3</sup>		

\*temperatura final de pirólise/tempo de ativação/razão de aquecimento

Comparando-se os resultados obtidos com as especificações exigidas pela Associação Brasileira de Normas técnicas (ABNT, 1991) para carvão ativado pulverizado utilizado em estações de tratamento de água - especificações, o carvão \*900/25/10 (Tabela 7) atende às especificações, visto que o limite inferior requerido para um carvão ser utilizado para os referidos fins são de 600 mg/g de adoção de iodo.

No Brasil não existem especificações quanto à capacidade de adsorção do carvão ativado, utilizado em estações de tratamento de água de abastecimento, ao azul de metileno. Porém, em Marrocos, o limite mínimo de especificação para adsorção de azul de metileno (para qualquer carvão ativado usado no tratamento de água de abastecimento) é de 180 mg/g (BAÇAOUÍ *et al.*, 1998). O carvão \*900/25/10 (Tabela 7) apresentou resultado satisfatório com relação a esta especificação.

Os carvões ativados produzidos por POLLARD *et al.* (1995) a partir da casca da árvore (*Moringa Oleifera*), sob as mesmas condições de pirólise e ativação dos carvões produzidos neste trabalho, apresentaram área de BET de 734,3 m<sup>2</sup>/g e área superficial externa de 77 m<sup>2</sup>/g.

Já WARHURST *et al.* (1997) utilizando a casca da semente da árvore (*Moringa Oleifera*), produziram carvões ativados sob as mesmas condições

experimentais desenvolvidas neste trabalho. Seus carvões apresentaram uma capacidade máxima de adsorção a iodo e azul de metileno de 718 e 301 mg/g respectivamente.

### 5.3 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO EM RELAÇÃO AO CORANTE REATIVO *Remazol black B*

#### 5.3.1 - AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO

Os dados obtidos do estudo da evolução cinética da adsorção do corante *remazol black B* em carvão ativado mostram que o equilíbrio é atingido em 130 min. (Figura 13).

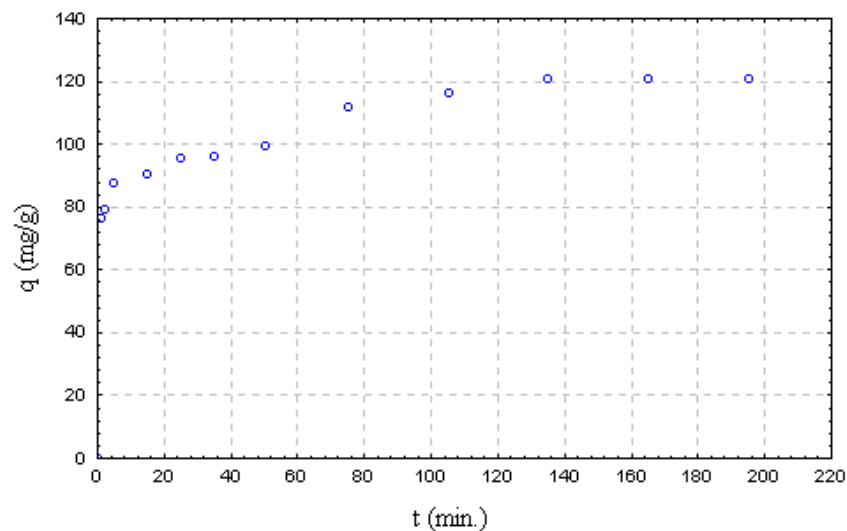


Figura 13. Comportamento cinético da adsorção do corante *remazol black B* em carvão ativado

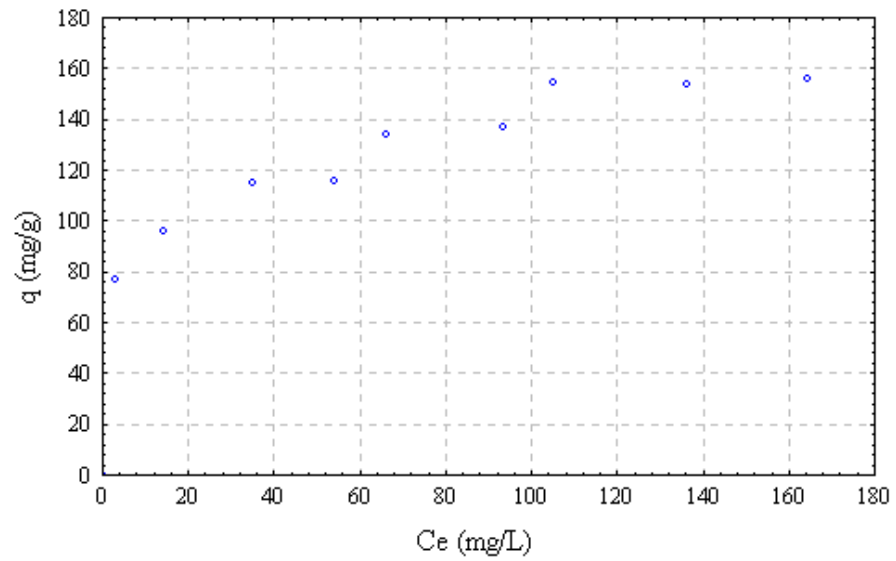
#### 5.3.2 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O comportamento da adsorção do corante *Remazol black B* na superfície do carvão ativado foi justificado pelo modelo de Langmuir-Freundlich, como mostra a Eq. (28), considerando  $n = 1$ .

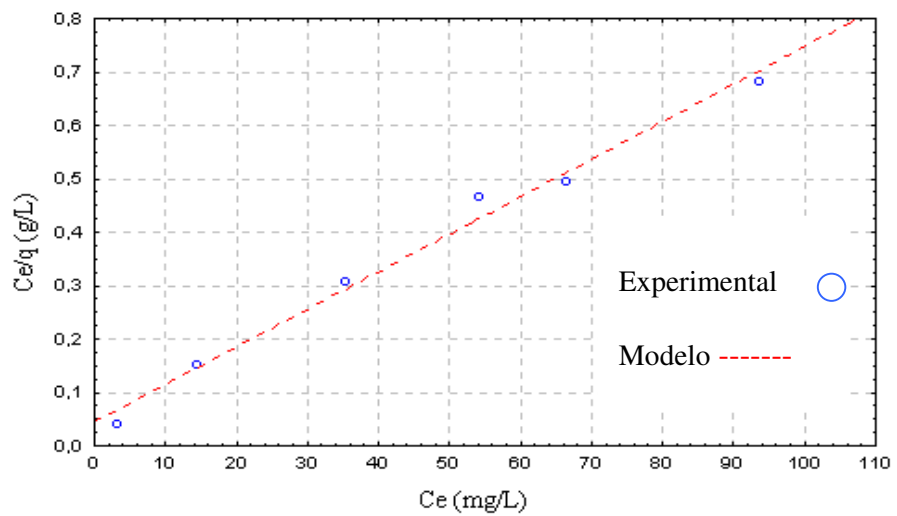
$$\frac{q}{q_m} = \frac{kC_e^n}{1 + kC_e^n} \quad (28)$$



A isoterma de adsorção do corante *Remazol black B* sobre o carvão ativado está apresentada na Figura 14a. O modelo de adsorção de Langmuir-Freundlich foi utilizado neste trabalho para explicar o comportamento de adsorção do corante *remazol black B* na superfície do carvão ativado. Pela linearização do modelo proposto, como mostra o gráfico da Figura 14b, pôde-se estimar a capacidade máxima de adsorção na monocamada  $q_m$ , como sendo de 143 mg/g e a constante de afinidade de Langmuir-Freundlich,  $k$ , como sendo 0,15 L/mg. A equação de Langmuir-Freundlich linearizada ajustada aos dados experimentais apresentou uma variância explicada pelo modelo de 0,9889 ( $R^2$ ).



(a)



(b)

Figura 14. Isotherma de adsorção do corante *Remazol black B* sobre o carvão ativado: a) comportamento da quantidade adsorvida versus concentração em equilíbrio do corante; b) Linearização do modelo de adsorção - Langmuir-Freundlich.

AL-DEGS *et al.* (2000) estudaram a influência da superfície química do carvão ativado na adsorção de corantes reativos (*remazol golden yellow*, *remazol red* e *remazol black B*). Os experimentos foram desenvolvidos em batelada e sob diferentes

granulometrias do carvão. Os dados obtidos dos estudos de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, e a capacidade máxima de adsorção na monocamada para os referidos corantes foram de 1111 mg/g (*remazol golden yellow*), 434 mg/g (*remazol black B*) e 400 mg/g (*remazol red*) para a menor granulometria estimada. Cabe ressaltar que o carvão utilizado por AL-DEGS *et al* (2000) trata-se de um produto comercial de alto custo.

### 5.3.3 MODELAGEM CINÉTICA

O fenômeno de adsorção neste sistema foi dividido em duas etapas. Na primeira, entre 0 e 1 min verifica-se que o fenômeno de adsorção é instantâneo, caracterizado por possuir um  $K_{ads}$  infinito. A modelagem cinética foi realizada para o estágio que compreende o intervalo de tempo entre 1 e 135 min. Nesta faixa observa-se que o  $K_{ads}$  é finito, permitindo desta maneira que o fenômeno de adsorção seja melhor compreendido por meio de uma modelagem cinética. Para tanto foram desprezados os efeitos da resistência à transferência de massa, visto que o processo foi operado em intensa agitação em banho finito. Foi considerado o modelo associado de Langmuir-Freundlich com  $n = 1$ , Eq. (28), para a etapa de interação adsortiva. Sendo assim, tem-se que:

$$\left. \begin{array}{l} r_{ads} = K_{ads} \cdot C \cdot (1 - \theta) \\ r_d = K_d \cdot \theta \end{array} \right\} \quad (29) \quad (30)$$

$$\text{Sabendo-se que: } r = r_{ads} - r_d \quad (31)$$

Substituindo-se as Eq. (29) e (30) na Eq. (31), obtem-se:

$$r = K_{ads}C(1-\theta) - K_d\theta \Rightarrow r = K_{ads}C\left(1 - \frac{q}{q_m}\right) - K_d\frac{q}{q_m} \quad (32)$$

Como  $\theta = q/q_m$  e  $K_d/K_{ads} = 1/k$ , pode-se reescrever a Eq. (32) da seguinte maneira:

$$\frac{dq}{dt} = K_{ads} \frac{1}{q_m} \left[ C(q_m - q) - \frac{1}{k} q \right] \quad (33)$$

O balanço de massa do sistema fornece:

$$-V_L \frac{dC}{dt} = M_S \frac{dq}{dt} \quad (34)$$

Substituindo-se a Eq. (33) na Eq. (34) tem-se:

$$-V_L \frac{dC}{dt} = M_S k_{ads} \frac{1}{q_m} \left[ C(q_m - q) - \frac{1}{k} q \right] \quad (35)$$

Sabe-se que:  $q = \left( \frac{C_o - C}{M_S} \right) \times V_L$

Escrevendo a Eq. (35) em função de  $q$ , tem-se:

$$-\frac{dC}{dt} = K_{ads} \frac{1}{q_m} \left[ C \left( \frac{M_S}{V_L} q_m - (C_o - C) \right) - \frac{1}{k} (C_o - C) \right] \quad (36)$$

Substituindo  $M_S = 25$  mg,  $V_L = 25$  mL,  $q_m = 143$  mg/g,  $k = 0,15$  L/mg e  $C_o' = C_1 = 73,69$  mg/L na Eq. (36) fornecerá a intergral demonstrada na Eq. (38). Resolvendo a referida Eq. (38), tem-se:

$$\int_{C_0}^C \frac{-dC}{[C^2 - 75,98C - 491,51]} = k_{ads} \int_{t_1}^t dt \quad (37)$$

$$\text{Ln} \left( 0,435 \frac{C+81,97}{C-5,99} \right)^{1,573} = k_{ads} t' \quad (38)$$

A Eq. (38) fornece uma reta na região compreendida entre 1 e 135 min servindo de base à apresentação dos resultados experimentais do comportamento cinético da adsorção do corante *remazol black B*. Na Fig. (15), encontra-se representado o ajuste da Eq. (38) para o intervalo de tempo de 1 a 135 min de contato, obtendo-se uma variância explicada pelo modelo de 0,9877 ( $R^2$ ) e coeficiente angular  $k_{ads}$  igual a 0,50 ( $\pm 0,02$ ) L/gmin.

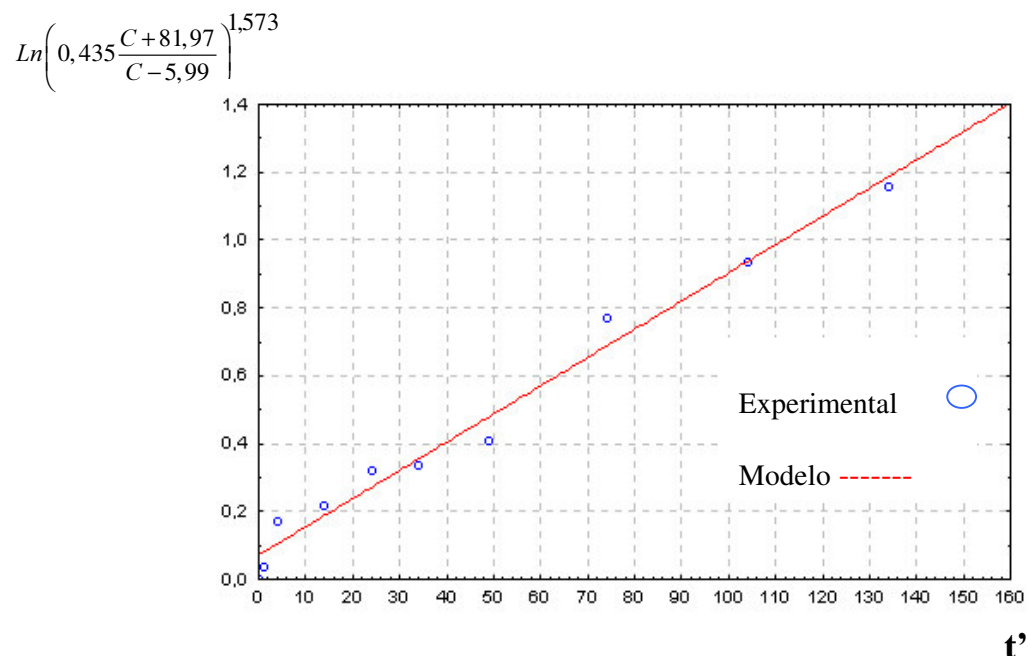


Figura 15. Linearização do modelo cinético para a adsorção do corante *remazol black B* na superfície do carvão ativado, na faixa linear de tempo entre 1 e 135 minutos de contato.

## 6.0 - CONCLUSÕES

Considerando os diferentes aspectos abordados, o desenvolvimento deste trabalho conduziu às seguintes conclusões:

A influencia da razão de aquecimento, tempo e temperatura final de ativação sobre a capacidade adsortiva do carvão ativado do mesocarpo do coco verde foi estudada por meio de um planejamento fatorial  $2^3$  e o resultado obtido considerou a razão de aquecimento como uma variável não significativa no aumento da capacidade adsortiva dos carvões ativados do mesocarpo do coco verde.

Sabe-se que a mesoporosidade dos carvões ativados está ligada diretamente à adsorção de moléculas orgânicas. Para as variáveis consideradas significativas no estudo realizado, tempo e temperatura final de ativação, apenas o tempo de ativação exerce influencia sobre o aumento da mesoporosidade do carvão do mesocarpo do coco verde.

As variáveis, tempo e temperatura final de ativação, foram otimizadas a uma razão de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , de maneira a fornecer um carvão ativado com máxima área de mesoporos. Sendo assim, o carvão ativado que apresentou melhores características mesoporosas foi o carvão com o programa de pirólise e ativação, 900/25/10 (900  $^{\circ}\text{C}$  de temperatura final de ativação/ tempo de ativação/ razão de aquecimento). Este carvão ativado apresentou capacidades de adsorção para o iodo e azul de metileno de 1143 mg/g e 179 mg/g respectivamente, área superficial pelo método de BET de  $819\text{ m}^2/\text{g}$ , área de microporos de  $293\text{ m}^2/\text{g}$ , área superficial externa de  $526\text{ m}^2/\text{g}$  e área de mesoporos de  $288\text{ m}^2/\text{g}$ .

A capacidade de adsorção deste carvão foi mias uma vez avaliada mediante a utilização de um corante têxtil, o *remazol black B* e a capacidade máxima de adsorção

deste corante na monocamada,  $q_m$ , utilizando a equação de Langmuir-Freundlich foi de 143 mg/g.

De uma maneira geral, o carvão ativado obtido a partir do mesocarpo do coco verde quando comparado a carvões obtidos a partir de outras matérias-primas como a casca da árvore (*Moringa Oleifera*) e da casca da semente da mesma, para obtenção de carvões micro e mesoporos, apresenta boa capacidade adsortiva. Além do mais o seu baixo custo, já que é obtido de uma matéria-prima considerada abundante e renovável, além de um processo de produção relativamente simples, permite ao carvão ativado do mesocarpo do coco verde ser considerado um potencial adsorvente, haja vista as suas características estruturais e adsortivas.

## 7.0 - ETAPAS FUTURAS

Para trabalhos futuros, pretende-se:

Completar a modelagem empírica com relação a outros parâmetros de caracterização dos carvões como área superficial calculada pelo método de BET, área de microporos, área superficial externa, área de mesoporos e volume de mesoporos.

Avaliar outros resíduos sólidos agrícolas/industriais, tais como bagaço de cana de açúcar, coco babaçu, endocarpo do coco seco e resíduo têxtil na produção de carvões ativados.

Avaliar a capacidade de adsorção dos carvões produzidos a partir de resíduos sólidos, com relação a outros corantes reativos como *o vermelho remazol 198* e *o amarelo remazol 150*, além do corante *remazol black B*

Empregar a metodologia de superfície de resposta, com a finalidade de se determinar os fatores que influenciam o processo de adsorção dos referidos corantes na superfície dos carvões produzidos, como pH, temperatura, granulometria, espécies interferentes, etc



## 8.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-NASSER A. EL-HENDAWY; SAMRA, S.E.; GIRGIS, B.S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids an Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, Vol. 180, p. 209-221, 2001.

AGUIAR, A. L. C.; SCHÖNBERGER,H. Revista Têxtil, São Paulo: R. da Silva Haydu e Cia Ltda, (3), 100-114, 1993.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.A.M; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. *Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent*, Water research, Vol. 34, No. 3, p. 927-935, 2000.

AL-KALID, T.T.; HAIMOUR, N.M.; SAYED, S.A.; AKASH, B.A. *Activation of olive-seed waste residue using CO<sub>2</sub> in a fluidized-bed reactor*. Fuel processing technology. Vol. 57, p. 55-64, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS – ABNT, *Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – especificações: EB – 2133*. Rio de Janeiro, 1991.

AZEVEDO, D.C.S. *Estudo cinético e termodinâmico de adsorção para o sistema etanol-água sobre zeolita 3A*. Dissertação de Mestrado, UFScar / PPG-EQ, São Carlos-SP, 195p., 1993.

BAÇAOU, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; AYELE, J.; MAZET, M. *Activated carbon production from Moroccan olive wastes – influence of some factors*. Environmental technology, Vol. 19, p. 1203-1212, 1998.

BAÇAOU, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; PHAN TAN LUU, R.; MALDONADO-HODAR, F.J.; RIVERA-UTIRLLA, J.; MORENO-CASTILLA, C. *Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes*. Carbon, Vol. 39, p. 425-432, 2001.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S. AND BRUNS, R.E., “*Como Fazer Experimentos*. In: *Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*.” Editora da UNICAMP, Campinas, SP, 2001.

BHASKANRAN, T. R. *Guidelines for the control of industrial waste 9: Cotton textile wastes*. Genova, WHO, 1973.

BERNARDO,E.C.; EGASHIRA, R.; KAWASAKI, J. *Decolorization of molasses' wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse*. Carbon, Vol. 35, No. 9, p. 1217-1221, 1997.

BRADLEY, R.H.; RAND, B. *On the physical adsorption of vapors by microporous carbons*. Vol. 169, p. 168-176, 1995.

BROEKHOFF, J.C.P.; DE BOER, J.H. *The surface area in intermediate pores, In: Proceedings of the international symposium on surface area determination.* D.H. Everett, R.H. Ottwill, eds., U.K., 1969.

BROWER, G.R. & REED, G.D. *Economical pretreatment for colour removal from textile dye wastes. In: Proc. 41st ind. waste conference.* Purdue University: West Lafayette, Indiana, 612p., 1985.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise.* Editora Moderna, São Paulo, 1981.

COOPER, P. Removing color from dyehouse wastewaters – a critical review of technology available. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, MPG Information Division, Vol. 109, p. 97-100, 1993

COOPER, P. *Colours in dye house effluent. Society dyers and colourists.* Oxford: Alden Press, 1995.

COUTINHO, A.R.; BARBIERI, F.C.; PAVANI, P.A. *Preparação de carvões ativados a partir de fibras de celulose, In: 2º Encontro brasileiro de adsorção, maio de 1998, Florianópolis, Santa Catarina. Anais de trabalhos apresentados, Leonel T. Pinto (editor), p. 139-144, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.*

DÍAZ-TERÁN, J.; NEVSKAIA, D.M.; LÓPEZ-PEINADO, A.J.; JEREZ, A. *Porosity and adsorption properties of na activated charcoal.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspect Vol. 187-188, p. 167-175, 2001.

DING, Z.; MIN, C.W.; HUI, W.Q. *A study on the use of bipolar particules: electrode in the decolorization of dying effluents and its principle.* Water Science and Tecnology, Vol. 19, No. (3/4), p. 19, 1987.

EIRAS, S.P.; ANDRADE, J.C. *O uso do simplex modificado como estratégia de otimização em química analítica.* Química Nova. Vol. 19, No. 1, p. 24-29, 1996.

EL-HENDAWY, A.A.-N.; SAMRA, S.E.; GIRGIS, B.S. *Adsorption characteristic of activated carbon obtained corncobs.* Colloids and Surfaces A: Physical and Engineering aspects, Vol. 180, p. 209-221, 2001.

GUARATINI, C.C.I. AND ZANONI, M.V.B., *Corantes têxteis.* Química Nova, Vol. 23, No. 1, p. 71-78, 2000.

GARDINER, K. D.; BORNE, B.J. *Textile waste waters; treatment and environmental effects.* Stevenage. Water Research Center. 1978.

GRAU, P. *Textile industry wastewater treatment.* Water Science Technology. Vol. 24, p. 97, 1991.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity.* Academic Press, London, UK.

HSIEH, C.; TENG, H. *Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions*. Carbon, Vol. 38, p. 863-869, 2000.

Indicadores industriais. Disponível em: <<http://www.fiepe.org.br>>. Acesso em: 15 jan. 2002.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. JIS K 1474 *Test methods for activated carbon*. Japanese Standards Association, Tokyo, 1992.

JUANG, R.S.; TSENG, R.L.; WU, F.C. *Use of chitin and chitosan in lobster shell wastes for colour removal from aqueous solutions*. Journal of environmental Science and Health A., Vol. 31, No. 2, p. 325-338, 1996.

KADIRVELU, K.; PALAVINAL, M.; KAPANA, R.; RAJESWARI, S. *Activated Carbon from an agricultural by-product, for the treatment of dyeing industry wastewater*. Bioresource Technology, Vol. 74, p. 263-265, 2000.

KARCHER, S.; KORNMÜLLER, A.; JEKEL, M. *Screening of commercial sorbente for the removal of reactive dyes*. Dyes and pigments, Vol. 51, p. 111-125, 2001.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. Química Nova, Vol. 25, No. 1, p. 78-82, 2002.

LEONAS, K.K. AND LEONAS, M.L. *Textileprocess Wastewater permits: an update and strategies*. Am. Dyest. Rep. Vol. 83, p.26-34, 1994.

LIMA, I.L. *Determinação de parâmetros de equilíbrio do processo de quimisorção de cátions metálicos sobre matrizes de sílica propilamina e propilpiperazina*.; João Pessoa – PB, 1999. (Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba)

LIN, S.H.; PENG, C.F. *Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge*. Water research, Vol. 30, No. 3, p.587-592, 1996.

LUA, A. C.; GUA, J. *Preparation and characterization of chars from oil palm waste*. Carbon, Vol. 36, No. 11, p. 1663-1670, 1998.

LUSSIER, M.G.; SHULL, J.C.; MILLER, D.J. *Activated carbon from cherry stones*. Carbon. Vol. 32, No. 8, p. 1493-1498, 1994.

McKAY, G. *Colour removal by adsorption*. American Dyestuff Rep. Vol. 69, p. 38-46, 1980.

McKAY, G. *Design Models for adsorption systems in wastewater treatment*. Journal of Chemical and Technology. Biotechnology. Vol. 31, p. 717-731, 1981.

MAcKAY, D.N.; ROBERTS, P.V. *The dependence of chars and carbon yield on lignocellulosic precursor composition*. Carbon, Vol. 20, p. 87-94, 1982.

MAJEWSKA-NOWAK, K. *Effect of flow conditions on ultrafiltration efficiency of dye solutions and textile effluents*. Desalination., Vol. 71, p. 127, 1989.

MASSART, D.L.; VANDEGINSTE, B.G.M.; BUYDENS, L.M.C; DE JONG, S.; LEWI, P.J.; SMEYERS-VERBEKE, J. *Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A*. Elsevier, New York, 884p., 1997.

MEYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C. *Response surface methodology: Process and product optimization using desing experiments*. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1995.

MESHKO, V.; MARKOWSKA, L.; MINCHEVA, M.; RODRIGUES, A.E. *Asorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite*. Water research, Vol. 35, No. 14, p. 3357-3366, 2001.

O'NELL, C.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D.L.; LOURENÇO, N.D.; PINHEIRO, H.M.; DELCE, W. *Journal of chemical technology and biotechnology*, Vol. 79, p.1009, 1999.

PELEKANI,C.; SNOEYINK, V.L. *Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution*. Carbon, Vol. 38, p. 1423-1436, 2000.

POLLARD, S.J.T.; THOMPSON, F.E.; McCONNACHIE *Microporous carbons from moringa oleifera husks for water purification in less developed countries*. Water research, Vol. 29, No. 1, p. 337-347, 1995.

REIFE, A. Deys, *Enviromental Chemistry*. In: Kroschwitz, J. I.; Howe-Grant, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, fourth ed., Vol. 8, Wiley, New York, USA, pp. 753-783. 1993

RESOLUÇÃO DO CONAMA Nº 20, DE 18 DE JULHO DE 1986. Disponível em: <<http://www.lei.adv.br/020-86.htmr>>. Acesso em: 10 jan. 2002.

ROSA, M. F.; SANTOS, F.J.S.; MONTENEGRO, A.A.T.; ABREU, F.A.P.; CORREIA, D.; ARAÚJO, F.B.S.; V. NORÕES, E.R. *Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola*. Comunicado Técnico Embrapa Agroindústria Tropical, No. 54, p. 1-6, maio/2001.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZÁLEZ, M.T. *The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons*. Carbon, Vol. 33, No. 1, p. 15-23, 1995.

RUTHVEN, D.M.; GODDARD, G. *Sorption and diffusion of C<sub>8</sub> aromatic hidrocarbons in faujasite type zeolites: Equilibrium isotherms and separation factors*, Zeolites. Vol. 6, p. 275-282, 1986.

SHAW, D.J. *Introdução à química dos colóides e superfície*. Edgard Blücher, São Paulo, 1975.

SHENDRIK, O.R. *Electro membrane removal of organic dyes from wastewaters*. Kimiyi Tecnology Vody, Vol. 11, p. 467, 1989.

SLOKAR, Y.M.; MAJCEN LE MARECHAL, *Methods of decoloration of textile wastewaters*. Dyes and pigments, Vol. 37, No. 4, p. 335-356, 1998.

SMÍŠEK, M.; CERNÝ, S. *Active carbon: manufacture, properties and applications*. Elsevier, New York, 1970.

SOUZA, J.R. DE MELO; F. DE MELO, M.A.; A. DE MELO, D.M. *Clarificação de efluentes da industria têxtil utilizando vermiculita ativada como adsorvente: Estudo cinético e termodinâmico*, In. 2º Encontro Brasileiro sobre adsorção, maio de 1998, Florianópolis, Santa Catarina. Anais de trabalhos apresentados, Leonel T. Pinto (editor), p. 365-371, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.

STATSOFT, Statistica for Windows, versão 5.1, Inc. Tulsa, OK 74104 USA, 1998.

TAY, J.H.; CHEN, X.G.; JEYASEELAN, S.; GRAHAM, N. *Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk*. Chemosfere, Vol. 44, p. 45-51, 2001.

TSAI, W.T.; CHANG, C.Y.; LIN, M.C.; CHIEN, S.F.; SUN, H.F.; HSIEH, H.F. *Adsorption of dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl<sub>2</sub> activation*. Chemosfera, Vol. 45, p. 51-58, 2001.

WALKER, G.M.; WERTHERLEY, L.R. *Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation*. Chemical engineering journal, Vol. 83, p. 201-206, 2001.

WARHURST, A.M.; McCONNACHIE, G.L.; POLLARD, S.J.T. *The production of activated carbon for water treatment in Malawi from the waste seed husk of moringa oleifera*. Water science and technology, Vol. 34, No. 11, p. 177-184, 1996.

WARHURST, A.M.; McCONNACHIE, G.L.; POLLARD, S.J.T. *Characterization and application of activated carbons produced from Moringa Oleifera seed husk by single-step steam pyrolysis*. Water research, Vol. 31, No. 4, p. 759-766, 1997.

WEBB, P.A.; ORR JR, C. – *Analytical methods in fine particle technology*. Micromeritics Instrument Corp., Norcross, 1997.

WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. *Pore structure and adsorption performance of the activated carbons prepared from plum kernels*. Journal of hazardous materials, Vol. B69, p. 287-302, 1999.

ZHONGHUA HU; SRINIVASAN, M. P. *Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell*. Microporous and mesoporous Materials,. Vol. 27, p. 11-18, 1999.

ZHONGHUA HU; SRINIVASAN, M.P.; YAMING NI *Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons*. Carbon, Vol. 39, p. 877-886, 2001.

ZOLLINGER, H. *Color chemistry*, 2<sup>a</sup> ed., V.C.H. Publishers, New York, 1991.

## APÊNDICE

### TERMOGRAMAS

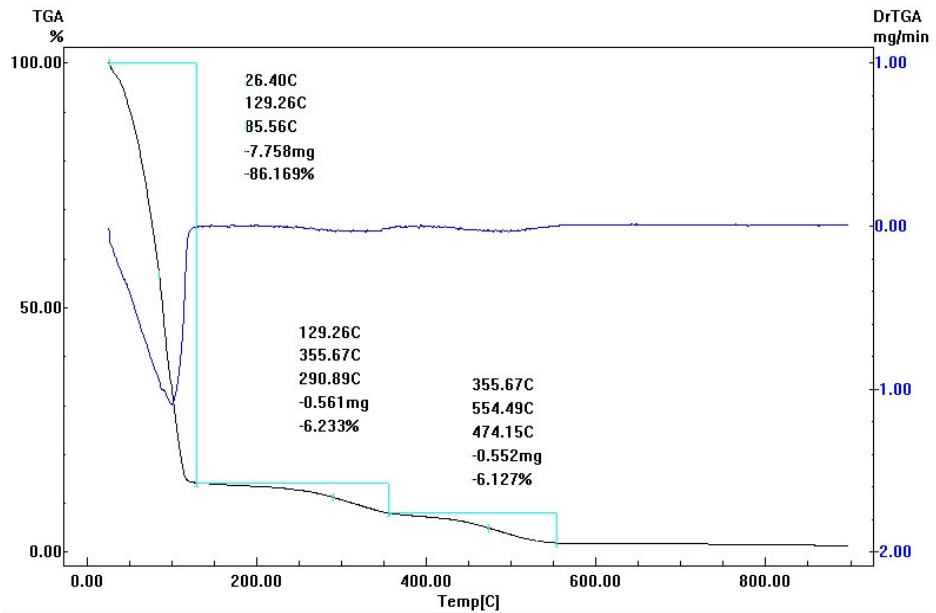


Figura 17. Comportamento pirolítico do mesocarpo do coco verde a razão de 8°C/min.

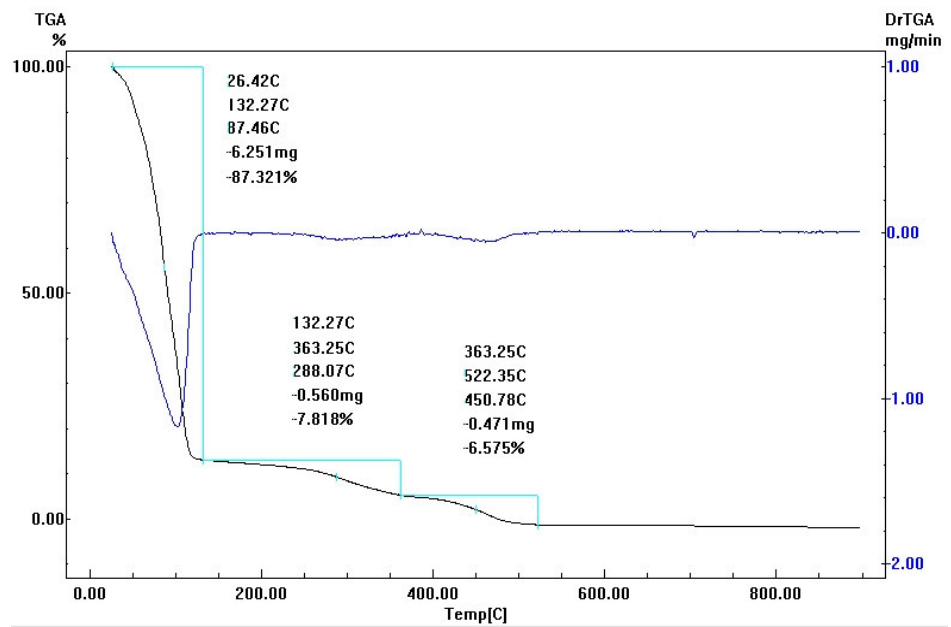


Figura 18. Comportamento pirolítico do mesocarpo do coco verde a razão de 10°C/min.

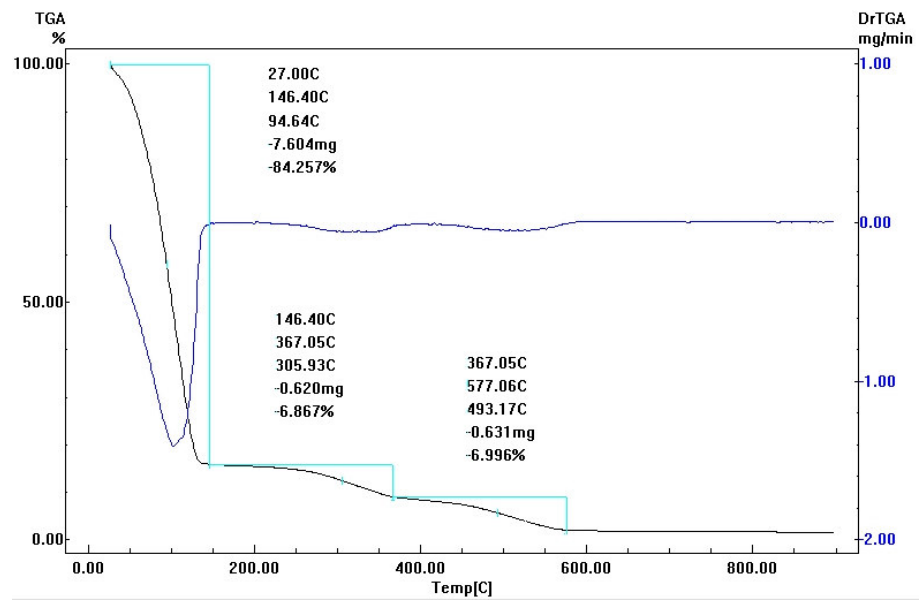


Figura 19. Comportamento pirolítico do mesocarpo do coco verde a razão de 12°C/min.