

UFPA

PPGEC

Universidade Federal
do Pará



Mônica Silva de Sousa

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
CARVÕES ATIVADOS DE CAROÇOS DE
AÇAÍ E SUA APLICAÇÃO NO
TRATAMENTO DE ÁGUA DE
MANANCIAL SUPERFICIAL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Dissertação orientada pelo Professor (a) Dr^a Luiza Carla Girard

Belém – Pará – Brasil

2019

MÔNICA SILVA DE SOUSA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DE
CAROÇOS DE AÇAÍ E SUA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE
ÁGUA DE MANANCIAL SUPERFICIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração em Engenharia Hídrica, linha de pesquisa em Recursos Hídricos e Saneamento ambiental.

Orientadora: Prof^a Dr^a Luiza Carla Girard Mendes Teixeira .

Belém/PA

2019

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficcat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

S725p Sousa, MônicaSilva de
Produção e caracterização de carvões ativados de caroços de
açáí e sua aplicação no tratamento de água de manancial superficial
/ Mônica Silva de Sousa. — 2019.
100 f.: il. color.

Orientador(a): Prof.^a Dra. Luíza Girard
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do
Pará, Belém, 2019.

1. Carvão ativado. 2. Adsorção. 3. Caracterização. 4.
Qualidade da água. 5. Caroços de açáí. I. Título.

CDD 662.62



PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DE CAROÇOS DE AÇAÍ E SUA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA DE MANANCIAL SUPERFICIAL

AUTORA:

MÔNICA SILVA DE SOUSA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À BANCA
EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
CIVIL DO INSTITUTO DE TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, COMO
REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRA
EM ENGENHARIA CIVIL NA ÁREA DE RECURSOS
HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL.

APROVADO EM: 27 / 05 / 2019.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Luiza Carla Girard Mendes Teixeira
Orientadora (UFPA)

Prof. Dra. Érika da Justa Teixeira Rocha
Membro Interno (IFCE)

Prof. Dr. Hélio da Silva Almeida
Membro Externo (UFPA)

Visto:

Prof. Dr. Dênio Ramam Carvalho de Oliveira
Coordenador do PPGEC / ITEC / UFPA

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por estar comigo nessa jornada, iluminando meu caminho;

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Luiza Carla Girard Mendes Teixeira, por sua paciência, compreensão, sabedoria e orientações que foram de suma importância para a realização deste trabalho;

A minha família, especialmente, minha mãe Valdinéia e minhas irmãs Eliane e Elinéia, por estarem sempre ao meu lado me dando apoio e incentivando;

Ao meu marido Daniel Santos pelo companheirismo, compreensão, incentivo e ajuda que foram indispensáveis;

Aos meus amigos do GESA que foram de fundamental importância para a realização desta pesquisa, em especial a Bruna Rosa, Geovani Teixeira, Roberta Miranda e Rafael Haruo;

As minhas amigas irmãs, Izabelle Ferreira e Rosa Mendes, pela amizade, orientações e ajuda durante essa etapa da minha vida.

RESUMO

Este estudo objetivou produzir carvões ativados a partir de caroços de açaí, utilizando NaOH e $ZnCl_2$ como agentes ativadores, caracterização físico-química dos CAs produzidos e verificou sua aplicabilidade ao serem utilizados como leito filtrante em filtros para o monitoramento da qualidade da água oriunda de manancial superficial. Foram montados 4 filtros contendo camada suporte e camada filtrante, sendo 2 acrescidos de CA- $ZnCl_2$ com granulometria de 2,4 mm a 4,8 mm (Filtro 1) e granulometria de 1,2 mm a 2,0 mm (Filtro 2). Os outros 2 filtros possuíam camada filtrante de CA-NaOH com as mesmas granulometrias, 1,2 mm a 2,0 mm (Filtro 3) e 2,4 mm a 4,8 mm (Filtro 4). Os Filtros foram instalados e monitorados no Laboratório Multiusuário de Tratabilidade de Águas (LAMAG) da Universidade Federal do Pará (UFPA). As variáveis físico-químicas avaliadas nos CAs foram: teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, teor de carbono fixo, pH, MEV e ensaio de adsorção com azul de metileno. Na caracterização física os resultados entre os dois tipos de carvões foram semelhantes, nos ensaios de adsorção de AM a granulometria de 1,2 mm obteve melhor eficiência de adsorção apresentando 70 % de eficiência de adsorção para o CA- $ZnCl_2$ e 90% para o CA-NaOH. As variáveis de qualidade da água avaliadas no monitoramento dos filtros foram: Cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade total e condutividade elétrica. Os Filtros 1 e 2 obtiveram os melhores resultados, principalmente na remoção de cor e turbidez, conseguiram remover 43,6 % e 39 % de cor aparente e mais de 50 % de turbidez da água, comparando com dados da água superficial antes de passar pela filtração. Através da análise de componentes principais foi possível observar 3 componentes que juntas explicaram mais de 80 % da variância. As variáveis cor aparente e turbidez nos filtros 1 e 2 se correlacionaram positivamente, indicando melhora na qualidade da água filtrada. Enquanto a correlação entre cor aparente e condutividade nos filtros 3 e 4 corresponde a piora nos resultados destas variáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Carvão ativado, adsorção, caracterização, qualidade da água, caroços de açaí.

ABSTRACT

This study aimed to produce activated Carbon from açai seeds, using NaOH and ZnCl₂ for activating agent, to determine some physic-chemical properties of the AC and evaluated the use of AC from açai lumps as filter material in four filters to evaluate the quality of water from the surface spring. Four filters containing the support layer and the filter layer were added, two of them being CA-ZnCl₂ with a particle size of 2.4 mm to 4.8 mm (Filter 1) and a particle size of 1.2 mm to 2.0 mm (Filter 2). The other 2 filters had a CA-NaOH filtering layer of the same granulometry, 1.2 mm to 2.0 mm (Filter 3) and 2.4 mm to 4.8 mm (Filter 4). The Filters were installed and monitored at the Multi-user Water Treatment Laboratory (LAMAG) of the Federal University of Pará (UFPA). The physical-chemical variables evaluated in the CAs were: moisture content, volatile material content, ash content, fixed carbon content, pH, SEM and adsorption test with methylene blue. In the physical characterization the results between the two types of coals were similar, in the adsorption tests of AM the granulometry of 1.2 mm obtained better adsorption efficiency presenting 70% of adsorption efficiency for the CA-Zncl₂ and 90% for the CA -NaOH. The water quality variables evaluated in the filter monitoring were apparent color, turbidity, pH, total alkalinity and electrical conductivity. Filters 1 and 2 obtained the best results, mainly in the removal of color and turbidity; they were able to remove 43.6% and 39% of apparent color and more than 50% of water turbidity, comparing with surface water data before passing through filtration. Through the analysis of main components, it was possible to observe 3 components that together explained more than 80% of the variance. The variables apparent color and turbidity in filters 1 and 2 correlated positively, indicating improvement in filtered water quality. While the correlation between apparent color and conductivity in filters 3 and 4 corresponds to the worsening of the results of these variables.

KEYWORDS: Activated carbon, adsorption, characterization, water quality, açai seeds.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Açazeiro (a), os frutos e os caroços despulpadas (b). | 17 |
| Figura 2: Sacas de caroços de açaí dispostas em calçadas (a), (b) e feiras na região metropolitana de Belém/Pa (c), (d). | 19 |
| Figura 3: Fluxograma geral do processo de produção do carvão ativado. | 21 |
| Figura 4: isotermas de adsorção L-Langmuir e F-Freundlich. | 29 |
| Figura 5: tipos de isotermas de adsorção. | 30 |
| Figura 6: Classificação das isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC. | 31 |
| Figura 7: Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola. | 32 |
| Figura 8: MEV do caroço de açaí in natura e o carvão ativado (a, b), casca de café in natura e carvão ativado (c, d), casca de nozes in natura e carvão ativado (e, f). | 37 |
| Figura 9: Zonas dos filtros lentos em escala domiciliar. | 41 |
| Figura 10: modelo de filtro lento domiciliar construído por Young- Rojanschi e Madramootoo (2013). | 42 |
| Figura 11: Modelo de filtro lento domiciliar construído por Jenkins, Tiwari e Darby (2011). | 42 |
| Figura 12: Filtro lento domiciliar construído por NASCIMENTO et al (2012). | 43 |
| Figura 13: modelo de Filtro lento domiciliar construído por Freitas (2017). | 44 |
| Figura 14: Fluxograma das etapas da pesquisa. | 45 |
| Figura 15: trituração dos carvões ativados por maceração. | 48 |
| Figura 16: volume dos caroços de açaí in natura e após ativação com $ZnCl_2$ | 49 |
| Figura 17: carvões ativados produzidos após passar pela quebra dos CAs em tamanhos variados. | 50 |
| Figura 18: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada. | 55 |
| Figura 19: Mapa de localização do ponto de coleta de água superficial. | 57 |
| Figura 20: Filtros compostos por material filtrante de CA $ZnCl_2$ e CA NaOH. | 59 |
| Figura 21: Desenho esquemático dos 4 filtros. | 60 |
| Figura 22: Fluxograma do tratamento estatístico dos resultados. | 62 |
| Figura 23: Gráfico da quantidade adsorvida de AM por grama de CA x massa de CA - $ZnCl_2$ | 67 |
| Figura 24: Gráfico de eficiência de adsorção de AM para o CA - $ZnCl_2$ | 67 |
| Figura 25: Gráfico da quantidade adsorvida de AM por grama de CA x massa CA - NaOH. | 68 |
| Figura 26: gráfico de eficiência de adsorção de AM para o CA - NaOH. | 68 |
| Figura 27: eficiência de adsorção do AM nos CA-NaOH e CA- $ZnCl_2$ de 1,2 mm. | 69 |
| Figura 28: Isoterma de Adsorção para os CA-NaOH e $ZnCl_2$ | 70 |
| Figura 29: Adsorção de AM em CA após 24 horas de contato. | 71 |
| Figura 30: MEV do material precursor e dos carvões ativados CA-NaOH e CA- $ZnCl_2$ | 72 |
| Figura 31: gráficos dos elementos presentes nos carvões ativados de NaOH e $ZnCl_2$ | 74 |
| Figura 32: Resultado EDS pontual CA-NaOH. | 75 |
| Figura 33: Gráfico Box-Plot Cor aparente AB e filtros. | 78 |
| Figura 34: Gráfico Box-Plot Turbidez AB e filtros. | 79 |
| Figura 35: Gráfico Box-Plot pH AB e filtros. | 80 |

| | |
|--|----|
| Figura 36: Gráfico Box-Plot Alcalinidade total AB e filtros. | 82 |
| Figura 37: Gráfico Box-Plot Condutividade elétrica AB e filtros..... | 83 |
| Figura 38: Gráficos de controle Filtro 1 para as variáveis cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade total e condutividade elétrica..... | 84 |
| Figura 39: Gráficos de Controle Filtro 2 para as variáveis cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade total e condutividade elétrica..... | 85 |
| Figura 40: Gráficos de controle filtro 3 para as variáveis cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade total e condutividade elétrica..... | 86 |
| Figura 41: Gráficos de controle Filtro 4 para as variáveis cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade total e condutividade elétrica..... | 88 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1: Pesquisas com carvões ativados produzidos no Brasil..... | 25 |
| Quadro 2: Pesquisas com carvões ativados produzidos no exterior..... | 26 |
| Quadro 3: Características da fisiossorção e quimiossorção..... | 27 |
| Quadro 4: Classificação de poros segundo a IUPAC..... | 33 |
| Quadro 5: variáveis físico-químicas avaliadas na água bruta e nos filtros..... | 62 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Resumo de alguns resultados de caracterização de carvões ativados em trabalhos citados. | 35 |
| Tabela 2: Resultados das análises da qualidade da água superficial. | 39 |
| Tabela 3: Resultados das análises da qualidade da água residuária. | 39 |
| Tabela 4: serie de peneiras utilizadas. | 48 |
| Tabela 5: Quantitativo de análises para a caracterização dos carvões ativados. | 51 |
| Tabela 6: materiais utilizados na montagem dos filtros. | 58 |
| Tabela 7: composição dos filtros. | 58 |
| Tabela 8: Caracterização física dos carvões ativados. | 64 |
| Tabela 9: comparação entre os carvões ativados com $ZnCl_2$ de caroços de açaí e casca do tungue. | 71 |
| Tabela 10: Resultado geral EDS nos carvões ativados de NaOH e $ZnCl_2$ | 74 |
| Tabela 11: Resultado EDS pontual (CA-NaOH). | 75 |
| Tabela 12: Estatística descritiva da qualidade da água bruta e filtradas. | 76 |
| Tabela 13: correlação de Pearson para os Filtros 1, 2, 3 e 4. | 90 |
| Tabela 14: Matriz de componentes principais e suas respectivas variáveis. | 90 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|-------|--|
| AM | Azul de Metileno |
| ANBT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ASTM | American Society of Testing and Materials |
| CA | Carvão ativado |
| CAG | Carvão ativado granular |
| CAP | Carvão ativado em pó |
| CP1 | Primeira Componente Principal |
| CP2 | Segunda Componente Principal |
| CP3 | Terceira Componente Principal |
| ETA | Estação de Tratamento de Água |
| GESA | Grupo de Pesquisa em Gerenciamento de Águas e Reuso de Efluentes |
| IAM | Índice de Azul de Metileno |
| KW | Kruskal-Wallis |
| LAMAG | Laboratório Multiusuário de Tratabilidade de Águas |
| MEA | Massa Específica Aparente |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| NBR | Norma Brasileira |
| NI | Número de Iodo |
| PNRS | Política Nacional de Resíduos Sólidos |

SUMÁRIO

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 16 |
| 2.1 | Objetivo geral | 16 |
| 2.2 | Objetivos específicos | 16 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 3.1 | Importância econômica e cultural do açaí e problemas relacionados aos resíduos gerados..... | 17 |
| 3.2 | Carvão ativado | 20 |
| 3.3 | Métodos de ativação | 21 |
| 3.3.1 | Ativação física | 21 |
| 3.3.2 | Ativação química | 22 |
| 3.4 | Pesquisas sobre carvão ativado | 23 |
| 3.5 | Adsorção em carvão ativado | 27 |
| 3.5.1 | Isotermas de adsorção | 28 |
| 3.6 | Propriedades físico-químicas dos carvões ativados | 31 |
| 3.7 | Uso de carvão ativado na filtração de águas | 38 |
| 3.8 | Filtros lentos em escala domiciliar (FLD) | 41 |
| 4 | MATERIAIS E METODOS..... | 45 |
| 4.1 | Etapas da pesquisa | 45 |
| 4.2 | 1º Etapa: coleta | 45 |
| 4.3 | 2º Etapa: Produção | 46 |
| 4.3.1 | Produção do CA | 46 |
| 4.3.2 | Caracterização dos carvões ativados (CA) | 50 |
| 4.3.3 | Avaliação dos resultados da caracterização | 56 |
| 4.4 | 3ª Etapa: Aplicação | 56 |
| 4.4.1 | Montagem dos filtros | 56 |
| 4.4.2 | Avaliação da eficiência dos filtros na filtração da água superficial | 61 |
| 4.4.3 | Avaliação dos resultados | 62 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 64 |
| 5.1 | Caracterização físico-química dos carvões ativados..... | 64 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.2 | Monitoramento dos filtros e avaliação da qualidade da água..... | 75 |
| 5.2.1 | Análise temporal da qualidade da água filtrada..... | 83 |
| 5.2.2 | Análise de Componentes Principais..... | 88 |
| 6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 93 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 95 |

1 INTRODUÇÃO

O carvão ativado é um dos produtos utilizado na filtração de águas de abastecimento, podendo ser encontrado na forma de pó e granular, e, por esse motivo, uma grande variedade de carvões ativados estão sendo produzidos e comercializados (Brandão e SILVA, 2006).

De acordo com Auta e Hameed (2011) o carvão ativado comercial é muito caro e não é um material renovável. Em razão disso, pesquisadores de vários países tem estudados a produção de carvão ativado a partir de vários materias precursores: casca de arroz (LIN et.al, 2013; SCHETTINO Jr, 2004), casca de jaca (HAMEED, 2012), casca de coco (HAMEED, 2008; FERNANDES, 2008), (caroços de azeitona (LÓPEZ-GONZÁLEZ et.al, 1978), turfa (CLAUDINO, 2003), casca de nozes (COSTA et al, 2015), casca de tungue (NIEDERSBERG, 2012), casca de cupuaçu, ouriço da castanha do Pará e caroços de açaí (CRUZ JR, 2010).

Estes materiais precursores normalmente são resíduos provenientes principalmente da indústria e da agricultura, que necessitam de disposição final adequada ou reutilização em outro segmento econômico.

Neste trabalho, é dado enfoque aos resíduos de caroços de açaí provenientes do despulpamento do fruto do açazeiro (palmeira *Euterpe oleracea*) que é consumido com frequência na região norte do Brasil, considerada como a palmeira de maior importância econômica, social e cultural desta região (COSTA, 2014) e que tem ganhado cada vez mais o mercado internacional.

No ano de 2015 foram produzidas 125.32 mil toneladas de fruto do açaí no estado do Pará (IBGE, 2015) tanto para o mercado nacional como o mercado internacional. Desse total estima-se que 83% é resíduo (CRUZ JR, 2010).

É perceptível as consequências que o acúmulo de resíduos do processamento do suco do açaí causa para a população local e para o meio ambiente. Onde há ponto de venda do produto sempre tem sacas amontoadas contendo caroços de açaí, seja em calçadas, ou depositadas em locais inadequados gerando acúmulo de resíduos e proliferação de vetores. Visando dar uma disposição adequada e minimizar essa problemática, uma alternativa a ser dada aos caroços de açaí é o uso desse resíduo como material precursor para a produção de carvão ativado.

Caso o carvão ativado de caroços de açaí se torne viável uma das utilizações a ser dada a esse carvão é no tratamento de água superficial, onde as populações ribeirinhas que sofrem com a falta de abastecimento e tratamento de água adequado poderiam se beneficiar com o uso de filtros de CA. Essas comunidades utilizam a água do rio para diversos fins, tais como para a

pesca, transporte fluvial e para suas necessidades básicas, e, por este motivo, estão propensas a doenças de veiculação hídrica tais como: diarreia, febre tifoide, hepatite e leptospirose (OLIVEIRA et al, 2008).

Como já foi dito, a água superficial utilizada para o consumo humano deve passar por algum tipo de tratamento para tornar-se potável, o tipo de tratamento a ser recebido depende da qualidade da água bruta. Em uma estação de tratamento de ciclo completo existem várias etapas de tratamento, como coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção. A filtração é uma etapa que consiste em eliminar as impurezas contidas na água através de um meio filtrante, o filtro pode ser composto de camada suporte de seixo, meio filtrante de areia ou areia e carvão ativado ou só carvão ativado.

Sendo assim, a utilização do carvão ativado de caroço de açaí no tratamento de água superficial pode ser uma alternativa ambiental adequada a ser dada a esse resíduo e talvez viável ao utilizar com um meio filtrante alternativo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir e caracterizar carvões ativados, produzidos a partir de caroços de açaí, para utilização como material filtrante no tratamento de água superficial do rio Guamá.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir e caracterizar três granulometrias de carvão ativado (CA) impregnado com NaOH;
- Produzir e caracterizar três granulometrias de carvão ativado (CA) impregnado com $ZnCl_2$;
- Avaliar o desempenho de cada tipo de CA produzido como meio filtrante no tratamento de água de manancial superficial procedente do rio Guamá – Belém – Pará, através de variáveis físico-químicas de qualidade da água.

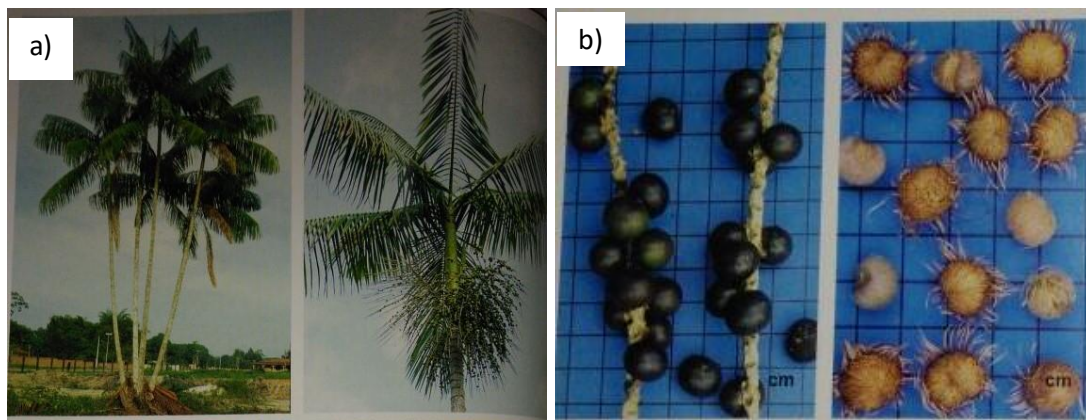
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Importância econômica e cultural do açaí e problemas relacionados aos resíduos gerados

O açaizeiro é uma espécie de palmeira amplamente distribuída na região amazônica, constituindo produto de grande relevância socioambiental e econômica para a região (CRUZ JUNIOR, 2010). O Estado do Pará é o maior produtor nacional de açaí, apresentando produção de 125,32 toneladas anuais do fruto (58,3% do total) (IBGE, 2015).

O açaizeiro (*Euterpe oleracea* Mart.), Figura 1a, é uma palmeira encontrada em áreas de terra firme, várzeas e igapós da Amazônia, com muita frequência no estado do Pará. SANTANA *et al.*, 1997 apud EMBRAPA, 2012 ressaltam que o fruto do açaizeiro (Figura 2b) tem papel fundamental para as populações ribeirinhas e urbanas, tanto na economia como para a nutrição dessa população, devido ao aporte de nutrientes que este fruto pode fornecer, sendo o mesmo consumido principalmente com farinha e peixe.

Figura 1: Açaizeiro (a), os frutos e os caroços despulpados (b).



Fonte: LORENZI, 1992.

Dos 20 maiores municípios produtores de frutos de açaizeiros nativos do País, 12 se encontram no Estado do Pará e oito no Estado do Amazonas e concentram 72,1% do total nacional. O principal município produtor é Limoeiro do Ajuru (PA), seguido por Codajás (AM) e Oeiras do Pará (PA) (IBGE, 2015).

O suco ou polpa de açaí é o alimento mais comum presente na mesa dos paraenses, sobretudo da cidade de Belém, utilizado em larga escala e há muito tempo pela gastronomia desta população. Apresenta nutrientes de fundamental importância na dieta alimentar, além de ser uma fonte de energia, rico em fibra alimentar, antocianinas, minerais como cálcio e potássio, e ácidos graxos. Por essas qualidades nutritivas o consumo deste produto vem crescendo para

além da região amazônica, atraindo interesse de consumidores, produtores e empresários tanto do mercado nacional como internacional (SANTANA, 2014; YUYAMA et al, 2011; CRUZ JÚNIOR, 2010).

Este fruto é fonte de lipídios (50%), fibras (30%), proteínas (10%), vitamina E, minerais (manganês, cobre, boro e bromo). Não é rico em ferro como a maioria das pessoas pensam, pelo contrário, é pobre neste tipo de nutriente e a quantidade disponível não é absorvida pelo organismo, sendo considerado, junto com a castanha do Pará, um dos frutos mais nutritivos da Amazônia (ROGEZ, 2000).

De acordo com alguns trabalhos realizados através da análise física dos frutos de açaí o peso de um caroço de açaí contendo semente e polpa pesa de 1 g a 2 g, o percentual comestível varia de 6,7 % a 33%, com parte não comestível constituída de semente e fibras (caroços) variando de 67 % a 93% (YUYAMA et.al, 2011; CRUZ JR, 2010; AGUIAR et. al, 1980). Sendo assim, o peso de cada fruto varia de acordo com o tamanho, frutos maiores possuem maior percentual comestível, semente e peso, enquanto os frutos menores apresentam o oposto a este. Observa-se um grande percentual de resíduos, parte não comestível, que precisa ser reutilizado.

Na política nacional de resíduos sólidos (PNRS), no capítulo II, artigo 7º podem ser observados seus objetivos (BRASIL, 2012), dentre os quais estão: “I- A proteção da saúde pública e da qualidade ambiental, II- a não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como a disposição final ambientalmente adequada”. Essa disposição final está relacionada aos aterros sanitários, a dar um tratamento adequado aos resíduos e não jogar apenas em lixões ou outros locais não especificado para este fim.

O que pode ser observado nas vias da cidade de Belém é o completo descaso dado aos resíduos do processo de obtenção da polpa de açaí. Sacas cheias de caroços ficam amontoadas nas calçadas (Figuras 2a,2b), dificultando o tráfego de pedestres. Em feiras da região metropolitana de Belém é notável o acúmulo desses resíduos, assim como outros tipos de resíduos (Figura 2c). As sacas ficam abertas uma ao lado da outra, umas cheias outras pela metade esperando o despejo de mais resíduos (Figura 2d), esperando o carro de coleta de lixo domiciliar ou carroceiros para levar estes resíduos para outro local.

Figura 2: Sacas de caroços de açaí dispostas em calçadas (a), (b) e feiras na região metropolitana de Belém/Pa (c), (d).



A prefeitura municipal de Belém não se responsabiliza pelo recolhimento desse material, sendo o produtor o responsável por dar uma destinação ao mesmo. No entanto esse tipo de resíduo sólido acaba chegando nos lixões ou outros locais, sendo descartado de qualquer forma e sem nenhum tratamento.

De acordo com a PNRS (BRASIL, 2012), atividades comerciais que geram resíduos, são responsáveis por dar uma destinação final adequada aos seus resíduos, sendo assim, a prefeitura se torna isenta da responsabilidade de coletar os caroços de açaí despolidos.

Através de pesquisa realizada no código de postura do município de Belém, não há informações sobre a quantidade máxima de resíduos a serem coletados pela prefeitura de Belém, é apenas informado que o gerador dos resíduos é responsável pelo recolhimento do entulho e de dar uma destinação ao mesmo.

Em uma entrevista realizado por um jornal local de Belém sobre a coleta dos resíduos gerados pelo processamento do açaí em pontos de venda do suco, presidente da Associação dos Vendedores Artesanais de Açaí de Belém e Região Metropolitana (AVABEL), afirmou que: “O que vem ocorrendo hoje, na prática, é que os batedores

pagam às equipes de coleta de lixo domiciliar para que os resíduos sejam coletados reduzindo a capacidade de coleta dos caminhões. Em outros casos, os caroços são despejados em lixões a céu aberto por carroceiros ou nos canais da capital, causando assoreamento e alagamentos”. Confirmando que o descarte dos resíduos do açaí é totalmente clandestino (DOL, 2017).

Segundo a AVABEL em toda a Região Metropolitana de Belém existem cerca de 10 mil pontos de venda de açaí, que produzem uma média diária de 200 quilos de resíduos (caroços de açaí) por ponto de venda. Com geração diária de resíduo em torno de 1,6 a 2 toneladas.

O quantitativo de resíduos gerados é absurdamente grande o que mostra, que pesquisas devem ser desenvolvidas com o objetivo de reutilizar esses caroços, a fim de minimizar os impactos que a destinação inapropriada causa ao meio ambiente e a sociedade.

3.2 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um material carbonoso e poroso de origem natural que sofreu um processamento para aumentar a porosidade interna. Preparado pela carbonização e ativação (física ou química) de substâncias orgânicas, principalmente de origem vegetal. Importante devido as suas propriedades adsorptivas, capazes de reterem substâncias contaminantes provenientes do processo de purificação de água. O CA é avaliado como o melhor e mais estável adsorvedor de líquidos e gases (CLAUDINO, 2003; MUCCIACITO, 2006; BRUM, 2008; HAMEED, 2009).

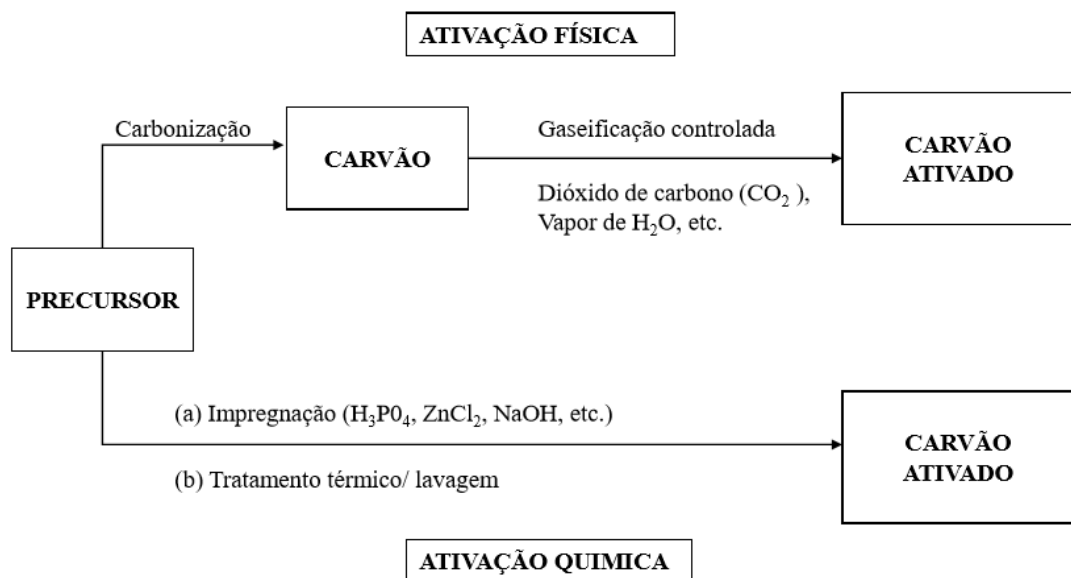
Em outras palavras, carvões ativados podem ser descritos como carvões sólidos produzidos termicamente com elevada porosidade e área superficial específica geralmente variando de 500 a 2000 m² g⁻¹ (CLARK, 2010). A quantidade de poros presente na estrutura dos carvões ativados depende do material precursor e do tipo de ativação utilizado (CLAUDINO, 2003).

Carvões ativados são classificados em três tipos: granular, fibroso e pó, de acordo com o tamanho e a forma dos poros e cada tipo têm uma aplicação específica. Os carvões ativados podem conter micro (diâmetro menor que 2 nm), meso (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetro maior que 50 nm) em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (SCHNEIDER, 2008).

3.3 Métodos de ativação

A biomassa ou precursor pode ser ativada de duas formas, ativação física ou química. Em geral, a ativação química consiste na utilização de um agente ativador, sendo eles: cloreto de zinco, hidróxido de sódio, cloreto férrico, dentre outros. Já a ativação física consiste em utilizar um ou a combinação de gases, podendo ser: vapor de água, CO₂ ou ar atmosférico (SCHETTINO JR, 2004; CRUZ JR, 2010). Na Figura 3 está exemplificado o processo de produção do carvão ativado.

Figura 3: Fluxograma geral do processo de produção do carvão ativado.

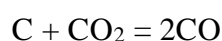


Fonte: Adaptado de Rodriguez-Reinoso, 2002.

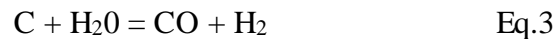
3.3.1 Ativação física

A ativação física consiste em submeter o material precursor à pirolise sobe elevadas temperaturas em condições controladas. Após a carbonização o material é ativado através de agentes ativantes, exemplificados na Figura 3. A temperatura de ativação está na faixa de 800 a 1000 °C (FRANCISCO, 2008).

A ativação física de carbonos por gaseificação usando dióxido de carbono ou vapor de água é o método mais comum de preparar carvão ativado. As equações estequiométricas dessas reações são simples, no entanto, os mecanismos de formação não são totalmente compreendidos (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).



Eq.1



Pesquisas recentes sobre essas reações tem indicado que carvões ativados provenientes dessas reações são bastante diferentes (MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Durante a ativação física o CO_2 reage com a matriz carbonosa e forma o monóxido de carbono (RASHIDI e YUSUPU, 2016). Nas equações 1 e 2 a reação é exotérmica, enquanto a terceira reação é endotérmica.

Dentre essas três reações destaca-se algumas observações: a) as reações do carbono com o vapor de água e com o dióxido de carbono prosseguem com absorção de calor; b) para uma dada temperatura, a taxa de reação do carbono com o dióxido de carbono é cerca de 30% menor que a do carbono como o vapor de água; c) o uso de oxigênio como agente oxidante apresenta dificuldades no controle de temperatura final pelo fato da sua reação com o carbono ser exotérmica, o que pode causar superaquecimento no processo de ativação (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Um exemplo de ativação física é o trabalho de Claudino (2003). O autor pesquisou sobre a biomassa da Turfa (vegetal) de 2 a 5 mm de tamanho para a produção de CA, usando vapor de água como agente ativador, variando a temperatura na etapa de pirólise do material.

O carvão ativado de turfa apresentou área superficial maior que $700 \text{ m}^2/\text{g}$ e distribuição do tamanho de poros por volume de carvão de 76,80% em microporos e 19,36% em mesoporos, já o carvão ativado comercial apresentou área superficial de $660 \text{ m}^2/\text{g}$, 68,32% em microporos e 29,72% em mesoporos. Neste trabalho, Claudino (2003) comparou as características do carvão ativado comercial com o carvão ativado de turfa, e constatou que o CA de turfa possui área superficial e porcentagem de micro poros por volume superior ao carvão ativado comercial.

3.3.2 Ativação química

Neste tipo de ativação o material é impregnado com um agente ativador, podendo este ser o ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco (ZnCl_2), ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de sódio (NaOH), entre outros (SCHETTINO JUNIOR, 2004). É preparada uma solução com este agente ativante, que ficará em contato com o precursor seguindo a metodologia adotada para a ativação.

Um exemplo do uso de ZnCl_2 para ativação é o trabalho de Caturla et al. (1991) que prepararam carvões ativados granulares de cerca de 2 mm de tamanho utilizando sementes de

pêssego com $ZnCl_2$. O grau de ativação foi avaliado a partir da quantidade de Zn (X_{zn}) incorporada ao precursor, isto variando de 0,20 a 1,2 gZn/g de precursor. O tratamento térmico foi realizado num fluxo de Nitrogenio a 500 °C. O CA apresentou porosidade bastante desenvolvida, compatível com uma densidade relativamente alta (0,37 g/cm) e área superficial acima de 3000 m²/g. Esta pesquisa foi aplicada em outros trabalhos como o de Molina-Sabio e Rodriguez-Reinoso (2004), MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO (2006).

No trabalho do Schettino Júnior (2004) foi efetuada a impregnação do hidróxido de sódio (NaOH) como agente ativador na utilização da casca de arroz como precursor, tendo como objetivos a caracterização da porosidade do carvão ativado, análise termogravimétrica dos materiais carbonosos, realização da difração de raios-X para identificação de compostos formados no processo. Na análise da área superficial e densidade foi verificado que quanto menor a densidade verdadeira maior foi o desenvolvimento da área superficial. Além disso, através da análise da área superficial específica, foi possível notar que o processo de ativação aumentou a porosidade das amostras.

3.4 Pesquisas sobre carvão ativado

No Brasil e no exterior o carvão ativado fabricado a partir de biomassa e suas formas de ativação vem sendo amplamente estudadas. Diversos são os tipos de materiais precursores com alto teor de carbono que apresentaram bons resultados em ensaios de adsorção de azul de metileno, além de outras propriedades físico-químicas indispensáveis para a caracterização do CA. Nos Quadros 1 e 2 podem ser observadas algumas pesquisas que foram realizadas no Brasil e no exterior para a obtenção de carvão ativado.

Segundo Marsh e Rodriguez-Reinoso (2006) os principais mercados consumidores de carvão ativado em ordem decrescente de importância são: tratamento de água, descoloração, processamento químico e farmacêutico, indústria de alimentos, purificação de ar e gás. O mercado está aumentando em consequência de questões ambientais, especialmente frente ao tratamento de água e purificação do ar. Além disso, como mais e mais países estão se tornando industrializados há necessidade de carvão ativado para cumprir a regulamentação ambiental. Assim, enquanto o consumo de carvão ativado está crescendo a uma taxa entre 1% e 5% por ano em regiões como EUA, Europa e Japão, o crescimento é muito mais rápido nos país em desenvolvimento.

Em 2009, o Brasil importou mais de 8 mil toneladas de CA e exportou mais de 4 mil toneladas, o que mostra um mercado consumidor que necessita de grandes quantidades de CA para suprir suas demandas, é importante ressaltar que esse CA importado possui maior qualidade do que o que foi exportado (PEREIRA, 2010).

Esses dados mostram a importância e a necessidade de pesquisar e produzir carvões ativados em nosso país, objetivando utilizar matéria prima precursora rica em carbono, de fácil acesso, que geralmente são consideradas resíduos sólidos que necessitam de reaproveitamento. Nos quadros 1 e 2 pode se observar que a maioria dos trabalhos citados utilizaram algum tipo de resíduo para a obtenção de CA.

Quadro 1: Pesquisas com carvões ativados produzidos no Brasil.

| Autor | Biomassa | Pirolise | Ativação | Caracterização do CA | Resultados |
|-------------------------------------|---|--|--------------------------------|--|---|
| Gonçalves, M. Et al. (2006) | Resíduo de erva-mate | 500°C por 2h. | Não ativado | Isotermas de adsorção, difratometria de raios-X, análise termogravimétrica, | Os carvões apresentaram boas capacidades máximas de adsorção para três potenciais poluentes ambientais: o corante têxtil reativo vermelho reativo, o corante azul de metileno e o herbicida atrazina. Porém, área superficial específica BET inferior aos carvões ativados. |
| Brum, S.S. Et al. (2008) | Resíduo do beneficiamento do café | 500°C por 3h | ZnCl ₂ | Isotermas de adsorção, área superficial específica BET, análise de infravermelho com transformada de fourier (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura. | A biomassa utilizada mostrou-se bom precursor para a produção de carvão ativado, pois sua capacidade máxima de adsorção é comparada com a do carvão ativado comercial. |
| Cruz Junior, O.F. (2010) | Ouriços de castanha do Pará, caroços de açaí e casca de cupuaçu | 800°C por 3h. | ZnCl ₂ | Teor de umidade e de cinzas, composição química das cinzas, análise morfológica, análise elementar, capacidade de adsorção, | Os carvões obtidos apresentaram índices de microporosidades elevadas, comparáveis aos carvões ativados comerciais. |
| HSING, T.Y. & De Paula, N.F. (2011) | Bamboo | 250°C, 400°C por 30 min e 550°C por 2 h. (tratamento térmico) 800°C (ativação) | NaOH | Adsorção com azul de metileno | A ativação com NaOH foi satisfatória pois os carvões apresentaram capacidade de adsorção comparável ao carvão ativado comercial |
| De Costa, P. D. Et al. (2015) | Casca de nóz | 650°C por 2h (tratamento térmico). 600°C por 2h (ativação) | ZnCl ₂ | Análise elementar do carbono, teor de cinzas, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área superficial (BET). | O carvão ativado da casca de noz tem potencial para remoção de azul de metileno de solução aquosa e que o tratamento com ZnCl ₂ , por apresentar elevada área superficial, baixo teor de cinzas e elevado teor de carbono. |
| Reis, A.S. et al. (2015) | Casca de arroz | 600°C por 40 min. | H ₃ PO ₄ | Espectroscopia de infravermelho de transformada de fourier, MEV, testes cromatográficos, adsorção de pesticidas | O método cromatográfico mostrou que o carvão ativado da casca de arroz teve maior eficiência na remoção do pesticida Paration metil (83,7 %), que na remoção do pesticida 2,4 D (21,6 %) |
| Sousa, M.S. (2015) | Caroços de açaí | 400°C por 3h. | NaOH | Teor de umidade, teor de cinzas, teor de material volátil, densidade aparente, pH do carvão, carbono fixo e MEV | Através da MEV foi possível ver o aumento do tamanho dos poros do CA. |

Quadro 2: Pesquisas com carvões ativados produzidos no exterior.

| Autor | Biomassa | Pirolise | Ativação | Caraterização do CA | Resultados |
|---|--|---|--|--|--|
| Caturla, F.M. Et al (1991) | Caroço de pêssego | 500-800°C | ZnCl ₂ CO ₂ | Área superficial específica BET, | Alto desenvolvimento da área superficial, porosidade, densidade e resistência após ativação e gaseificação com CO ₂ . |
| Stavropoulos, G.G & Zabaniotou, A.A. (2005) | Semente de azeitona | 800°C por 1,2,3 e 4 h e 900°C por 1,2,3 e 4h. | KOH (hidróxido de potássio) | Área superficial específica BET, adsorção em azul de metileno. | Os resultados mostraram que o carvão ativado produzido apresentou maior capacidade de adsorção e área superficial do que o Carvão ativado comercial. |
| Deng, et al. (2011) | Talo do algodão | 150°C por 8h. | H ₂ SO ₄ H ₃ PO ₄ | Isotermas de adsorção e estudo da cinética, área superficial específica BET. | Ambos apresentaram potencial para a remoção de azul de metileno em soluções aquosas. |
| Foo, K.Y & Hameed, B.H.(2012) | Casca de Jaca | 700°C por 30 min | NaOH | Microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho transformada de fourier, isoterma de adsorção, análise elementar, | O carvão ativado apresentou rendimento superior a 80%, aumento da área superficial, tamanho e volume dos poros, tornando se eficiente na adsorção de azul de metileno. |
| Maneerung, et al. (2015) | Lenha | 700°C, 800°C e 900°C por 3h. | Dois tipos de ativação física: CO ₂ e vapor de água. | Difração de raio-X, área superficial BET, análise termogravimétrica | Os melhores resultados foram com o carvão ativado fisicamente por vapor de água, maior área superficial quantidade e tamanho dos poros. |
| Heibati, et al. (2015) | Noz e madeiras de álamo | 900°C por 2h. | H ₃ PO ₄ | Isotermas de adsorção e estudo da cinética | Constatou-se que os dois carvões ativados produzidos são adsorventes do corante AR 18 em soluções aquosas |
| Largitte, L. et al. (2015) | Semente de goiaba, casca de amêndoa e caroços da palmeira bociuíva | 800°C por 2h. | Mistura de gases CO ₂ e H ₂ O (80% e 20%) | Área superficial específica BET, isotermas de adsorção volume de microporos, microscopia eletrônica de varredura (MEV) | Ambos os carvões ativados produzidos são eficientes para a adsorção de chumbo na água. |

3.5 Adsorção em carvão ativado

O processo físico-químico de adsorção vem sendo usado por muitos anos, no entanto, apenas nas últimas quatro décadas ela se destacou e hoje é considerada a maior técnica de separação de substâncias utilizada na indústria (RICHARDSON e HARKER, 2002).

A adsorção é responsável por manter qualquer substância química em uma interface separada por duas fases que envolve vários tipos de forças químicas, sendo algumas: ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals. Essas forças são responsáveis por manter o adsorvato (substância adsorvida) na superfície do adsorvente (carvão ativado). Uma forma simplificada de representar esse processo é através da reação $A + B \rightleftharpoons AB$, onde A é a substância adsorvida e B o adsorvente (BANDEIRA, 2007; HELLER & PADÚA, 2010). Ou seja, adsorção é o processo pelo qual impurezas contidas em um meio, por exemplo, água ficam retidas nos poros do adsorvente.

Existem dois tipos de adsorção: adsorção física ou fisiossorção e adsorção química ou quimiossorção como serão explicados a seguir. A diferença entre esses dois tipos de adsorção está exemplificada no Quadro 3.

Quadro 3: Características da fisiossorção e quimiossorção.

| Característica | Adsorção física | Adsorção química |
|---|--|--|
| ΔH (calor de adsorção) | ~4-10KJ/mol | ~40-1000KJ/mol |
| Velocidade de adsorção | Regulada pela resistência ao transporte de massa | Regulada pela resistência à reação superficial |
| Especificidade | Baixa, toda superfície é disponível à adsorção | Elevada, limitada aos sítios específicos do adsorvente |
| Cobertura da superfície | Adsorção em mono ou multicamadas | Adsorção somente em monocamadas |
| Quantidade adsorvida por unidade de massa | Elevadas | Baixas |
| Tipo de ligação | Van der Waals (não ocorre transferência de elétrons) | Transferência de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente |

Fonte: Adaptado de: Valência, 2007; Pompeu, 2007.

Na fisiossorção há diferença de forças/energias envolvidas no processo. Uma delas é as forças de Van der Waals, as quais fazem com que as partículas fiquem aderidas no Carvão ativado. Essas interações entre partícula e os átomos da superfície do sólido são de longo alcance apesar de serem consideradas fracas. Além disso, a força gerada por uma partícula

quando esta é fisicamente adsorvida é comparada a entalpia de condensação/liquefação, uma reação exotérmica onde há transferência de energia (VALENCIA, 2007).

A adsorção química é uma interação do tipo química, na qual elétrons se ligam com as moléculas e o sólido, realizando um reordenamento orbital mudando de forma, comparando – se a uma reação química (VALENCIA, 2007). A quimiossorção é utilizada na separação, as moléculas ou átomos aderem à superfície do carvão através de ligações químicas, que normalmente são covalentes (PETRIN, 2014).

A adsorção em carvão ativado pode ser realizada através de vários tipos de adsorvatos: Adsorção em fenol (CRUZ JR, 2010; SCHINEIDER, 2008; CLAUDINO, 2003), adsorção de metano (ALMANZA, 2004), azul de metileno (BENHOURIA, 2015; MACEDO 2015; COSTA, 2015; HAMEED, 2012; DENG, 2011; FRANCISCO, 2008; GONÇALVES, 2006), adsorção do aminoácido fenilalanina (CLARK, 2010).

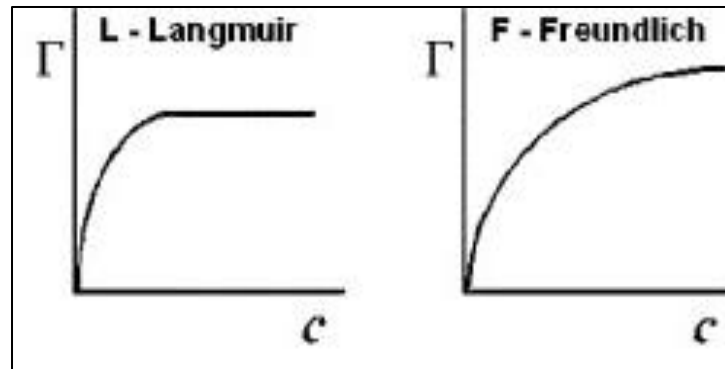
3.5.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são largamente abordados e realizados em diversas pesquisas relacionadas a carvões ativados (SCHINEIDER, 2008; CLAUDINO, 2003; CRUZ JR, 2010; SCHETINO JR, 2004; BRUM, 2008; MACEDO, 2005; HAMEED, 2015; DENG, 2011; HEIBATI, 2015; LARGITTE, 2015) São importantes para a avaliação da concentração do adsorvato em sistemas líquido-gás, líquido-líquido, líquido-sólido e sólido-gás (MACEDO, 2005), por mostrar o comportamento da adsorção de uma substancia química (por exemplo o azul de metileno, fenol) levando em consideração o tempo de contato e a massa de CA.

De acordo com Francisco (2008) uma das mais importantes características de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele pode acumular. Com temperatura permanecendo constante, para cada par de valores obtidos de concentração do adsorvato em equilíbrio na fase líquida com uma dada fase sólida, matematicamente, pode-se obter um modelo.

Na literatura existem diversos tipos de modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção: Equações de Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Toth e Tempkim. (SCHINEIDER, 2008; CLAUDINO, 2003). Os modelos mais utilizados são as equações de Langmuir e Freundlich, na Figura 04 estão expostas as curvas destes dois modelos.

Figura 4: isotermas de adsorção L-Langmuir e F-Freundlich.



Fonte: Moreno-Castila, 2004.

Modelo de Langmuir

Segundo Scheneider (2008) o modelo de Langmuir foi proposto em 1918 e foi a primeira isoterma a assumir que ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. As principais hipóteses deste modelo são:

1. Todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente;
2. Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
3. A energia de adsorção de cada sítio é igual;
4. Quando moléculas ocupam sítios vizinhos à outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas.

De acordo com Niedersberg (2012) este modelo pode assim ser expresso conforme a equação 4.

$$q_e = \frac{K_L Q_0 C_e}{1 + K_L C_e}$$

Eq. 4

Onde:

Q_0 = adsorção máxima (mg/g);

q_e = é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g);

C_e = é referente a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L);

K_L = é a constante do modelo (L/mg) equivalente à constante de equilíbrio em reações.

Modelo de isoterma de Freundlich

De acordo com CEFIC (1986) o isoterma de Freundlich é resolvido pela equação empírica:

$$\frac{X}{M} = K C_f^{1/n} \quad \text{Eq.5}$$

Onde:

X/M = massa do material adsorvido por unidade de material adsorvente

X = quantidade de material adsorvido

M = massa de CA usado

C_o = concentração inicial antes da adsorção

C_f = concentração final depois da adsorção

K e 1/n são constantes do equilíbrio. Que podem ser resolvidas pela equação

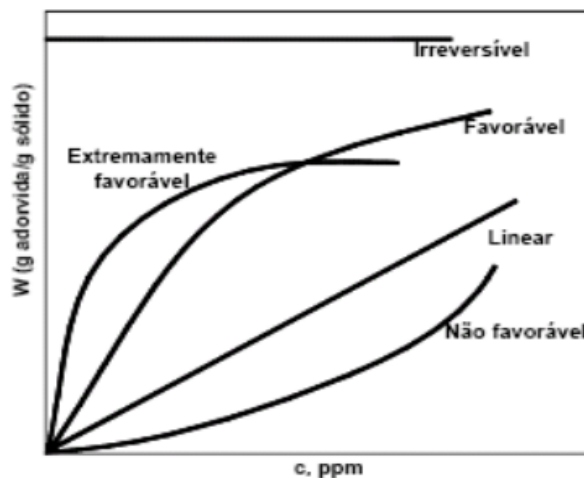
$$\log\left(\frac{X}{M}\right) = \log K + \frac{1}{n} \times \log C_f \quad \text{Eq.6}$$

De acordo com Cruz Jr (2010): “A equação de Freundlich foi originalmente proposta como uma expressão empírica, sem fundamentação teórica, mas alguns investigadores se dedicaram em mostrar que a equação de Freundlich tem fundamentação teórica. Para a constante K é atribuída à capacidade ou afinidade do adsorvente e a 1/n é atribuída à indicação da intensidade da adsorção”.

Através da determinação das constantes das isotermas de Freundlich (K e 1/n) pode-se determinar a capacidade de adsorção necessária para remover qualquer substância da água (FRANCISCO, 2008).

Na Figura 05 estão expostos alguns tipos mais comuns de isotermas, que relacionam a quantidade adsorvida de AM / g de adsorvente e a concentração restante de adsorvato na solução.

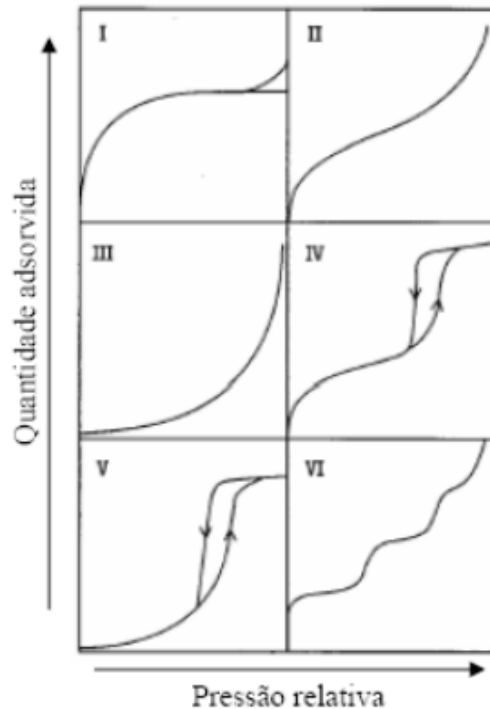
Figura 5: tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: CLARK, 2010.

De acordo com Clark (2010) as isotermas de adsorção foram classificadas tradicionalmente pela IUPAC (1994) em seis tipos, conforme o tipo de poro envolvido, como mostradas na Figura 6.

Figura 6: Classificação das isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.



O Tipo I é a do tipo Langmuir e é característica de adsorventes com poros extremamente pequenos (0,8 nm a 1,8 nm). A isoterma do tipo II corresponde à formação de multicamadas, representando adsorvente não poroso ou de poros relativamente grandes. A isoterma do tipo III é relativamente rara; a adsorção inicial é lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas. Quanto às isotermas do tipo IV e V estas refletem o fenômeno da condensação capilar, característicos de materiais mesoporosos. Por último, a isoterma do tipo VI é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme e é bastante rara, onde a adsorção ocorre em etapas (CLARK, 2010).

3.6 Propriedades físico-químicas dos carvões ativados

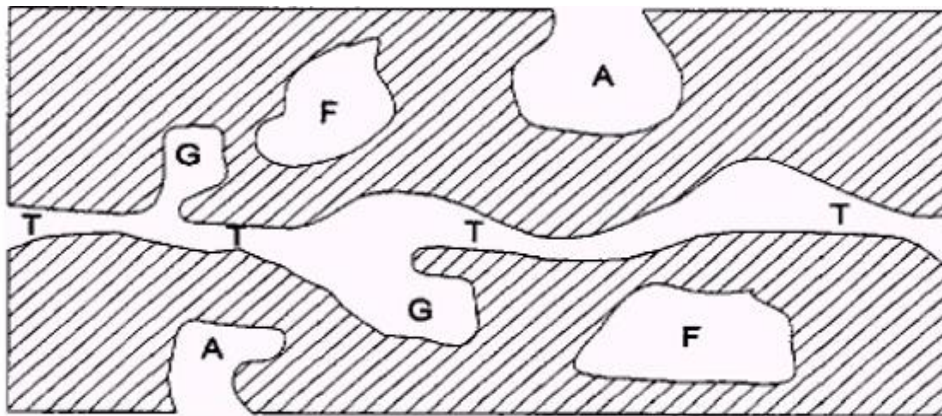
A caracterização do carvão ativado depende da origem do precursor (vegetal, animal ou mineral) e do método de ativação. A eficiência do CA está atribuída a diversos fatores, tais como: superfície específica, tamanho e estrutura dos poros (porosidade), características do adsorvato (moléculas que se acumulam ou são adsorvidas na interface sólido/líquido) e características da água (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Porosidade

Nos carvões ativados a porosidade é uma característica de suma importância para avaliar o seu comportamento e o processo de adsorção está ligado a estrutura dos poros do CA. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação porosa quanto à forma, quanto a dimensão e tipos de poros (CLAUDINO, 2003).

Os poros presentes em carvões ativados podem ser classificados em: poro aberto, fechado, de transporte e tipo gaiola, como pode ser observado na Figura 7 e no Quadro 4. Poros abertos ou fechados são os que apresentam vazios em matérias sólidos, se o poro for denominado aberto é porque este possui buracos que se comunicam com a superfície externa, já se o poro for do tipo fechado significa que este apresenta um orifício isolado e não se comunica com a parte externa, já o poro de transporte apresenta poros abertos que permitem o fluxo de um fluido (CLAUDINO, 2003).

Figura 7: Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.



Fonte: CLAUDINO, 2003.

Quadro 4: Classificação de poros segundo a IUPAC.

| Tipo do poro | Diâmetro médio | Função |
|---------------------|--|--|
| Microporos | $\theta_m < 2\text{nm}$ | Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. |
| Mesoporos | $2\text{nm} < \theta_m < 50\text{ nm}$ | São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. |
| Macroporos | $\theta_m > 50\text{ nm}$ | São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas. |

Fonte: CLAUDINO, 2003.

Teor de cinzas: dependente do tipo de matéria-prima e do processo de fabricação. As cinzas correspondem ao resíduo após a queima da substância, sob condições específicas (MUCCIACITO, 2006).

Teor de umidade ou perda por secagem: é o resultado da redução de peso quando o material é aquecido, sob condições específicas, com um limite de no máximo 8% em massa de acordo com ABNT – EB 2133/1991 que trata de especificações para carvões ativados pulverizados.

Massa específica aparente (MEA): é a relação de massa por unidade de volume de carvão ativado, incluindo o volume de poros e espaços e o volume de vazios. É conhecida através da norma ABNT – MB 3413/91. A MEA do Carvão Ativado Granular (CAG) varia entre 350 e 500 kg/m³ e a do Carvão Ativado em Pó (CAP), entre 350 e 750 kg/m³ (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Número de Iodo (NI): é a quantidade de iodo adsorvido por 1,0 g de carvão ativado pulverizado, quando a concentração do filtrado residual é 0,02 N. O número de iodo é expresso em miligramas de iodo por grama de carvão ativado pulverizado (mgI²/g), sob condições específicas determinadas pela norma (ABNT – MB 3410/1991). A norma ABNT EB 2133/1991 especifica que o NI seja de no mínimo 600 mg/g para carvões ativados pulverizados. Quanto maior o número de iodo, maior a capacidade de adsorção do carvão ativado. O NI está relacionado ao número de microporos do carvão.

Capacidade de adsorção: é a quantidade de um determinado material adsorvido (adsorvato) de um fluido por unidade de massa do adsorvente. Pode ser medida através de testes de adsorção, obtendo-se curvas de adsorção para as condições específicas.

Granulometria: A análise de granulometria é um método de classificação das partículas de uma amostra sólida pelos seus respectivos tamanhos. O produto deve atender as características constantes na norma ABNT – EB 2133 para limites mínimos de 99%, 95% e 90% em massa passante para peneiras nº 100, 200 e 325 respectivamente para o carvão ativado em pó (CAP). Geralmente o carvão ativado granular (CAG) apresenta grãos com tamanho de no mínimo 0,42 mm e máximo de 2,4 mm e são comercializados nessa faixa de valores. O carvão ativado em pó (CAP) possui grãos com tamanhos compreendidos entre 0,01 e 0,10 mm (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Índice de Azul de Metileno (IAM): é definido como a quantidade de azul de metileno adsorvido quando a concentração residual é de 0,24 mg/L. O IAM está relacionado com o número de macroporos. O índice de azul de metileno fornece uma indicação da capacidade que o CA tem em adsorver moléculas com tamanho similar as moléculas do azul de metileno e está relacionada a área superficial dos poros maiores que 1,5nm (é expresso em mg AM por g de CA), (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

pH: o pH do CA depende da matéria-prima e do processo de fabricação. É obtido pela análise do extrato aquoso. (MUCCIACITO, 2006).

A maioria dos carvões ativados dos trabalhos da tabela 01 apresentam características de acordo com as normas citadas: teor de umidade abaixo de 8%, massa específica entre 0,35 a 0,75 g/cm³, número de iodo acima de 600 mg/g, e área superficial específica com valores de 500 a 2000 m²/g. Apenas o CA da casca de cupuaçu ficou abaixo do valor estabelecido para o número de iodo, e, o carvão da turfa apresentou valor inferior para área superficial específica. No entanto, não foram estudadas as mesmas variáveis de caracterização em todos os trabalhos presentes na referida Tabela.

Tabela 1: Resumo de alguns resultados de caracterização de carvões ativados em trabalhos citados.

| Autores | Matéria-prima | Pirolise | Ativação | Teor de umidade (%) | Teor de matéria l volátil (%) | Teor de cinzas (%) | Massa específica aparente (g/cm³) | Carbono fixo | pH | Número de iodo (mg/g) | Area superficial específica BET (m²/g) | Vol. microporos (cm³/g) | Vol. mesoporos (cm³/g) |
|-------------------------|---------------------------|--|--|----------------------------|--------------------------------------|---------------------------|---|---------------------|-----------|------------------------------|--|---|--|
| Claudino (2003) | Turfa | 800°C em retorta (mufla) elétrica. Inerte de N ₂ | Não ativado | – | 9,7 | 25,44 | 1,004 | 64,86 | 8,01 | – | 319 | – | – |
| | Turfa | 800°C por 15 minutos | Vapor de água e nitrogênio em reator tubular de aço | – | 7,28 | 28,05 | 1,007 | 64,67 | 8,25 | – | 657 | – | – |
| | Turfa | 800°C por 45 minutos | Vapor de água e nitrogênio em reator tubular de aço | – | 7,36 | 28,06 | 1,008 | 64,58 | 10,22 | – | 713 | – | – |
| | Turfa | 800°C por 60 minutos | Vapor de água e nitrogênio em reator tubular de aço | – | 7,13 | 28,43 | 1,01 | 64,44 | 9,06 | – | 422 | – | – |
| | Carvão ativado comercial | – | – | – | 11,05 | 7,1 | 1,02 | 81,85 | 9,7 | – | 660 | – | – |
| Fernandes (2008) | Endocarpo de coco da baía | ZnCl ₂ 15 minutos á 80°C em estufa, 500°C por 30 min em mufla | Ativação física á 900°C sob fluxo de Vapor de água | – | – | 0,85 | 0,436 | – | 6,82 | 1323 | 1455 | 0,59 | 0,24 |
| | Endocarpo de coco da baía | ZnCl ₂ 15 minutos á 80°C em estufa, 500°C por 30 min em mufla | Ativação física á 900°C sob fluxo de Vapor de água. Tratamento com HNO ₃ 0,10 mol/L | – | – | 0,58 | 0,503 | – | 6,50 | 1335 | 1433 | 0,62 | 0,17 |
| | Endocarpo de coco da baía | ZnCl ₂ 15 minutos á 80°C em estufa, 500°C por 30 min em mufla | Ativação física á 900°C sob fluxo de Vapor de água. Tratamento com HNO ₃ 1,0 mol/L | – | – | 0,27 | 0,469 | – | 6,33 | 1380 | 1435 | 0,66 | 0,12 |

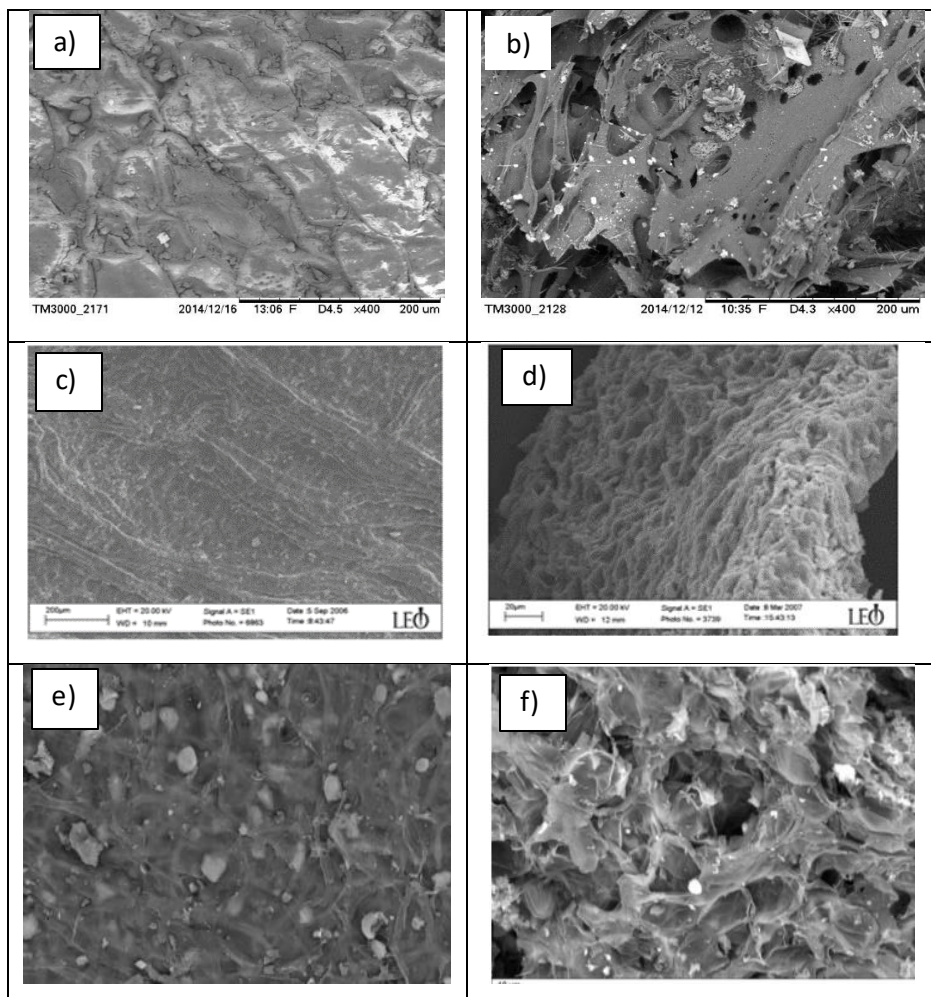
| | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|-------------------------------------|--|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------|------|------|
| | Endocarpo de coco da baía | ZnCl ₂ 15 minutos á 80°C em estufa, 500°C por 30 min em mufla | Ativação física á 900°C sob fluxo de Vapor de água. Tratado com H ₃ PO ₄ concentrado | – | – | 0,30 | 0,448 | – | 3,14 | 1280 | 1356 | 0,53 | 0,27 |
| Cruz Jr (2010) | Açaí | 650°C por 3h | ZnCl ₂ (800°C por 3h) | 5,1 | 94,1 | 5,9 | – | – | – | 600 | – | – | – |
| | Casca de cupuaçu | 650°C por 3h | ZnCl ₂ (800°C por 3h) | 8,2 | 93,2 | 6,8 | – | – | – | 480 | – | – | – |
| | Ouriço da castanha | 650°C por 3h | ZnCl ₂ (800°C por 3h) | 7 | 96,2 | 3,1 | – | – | – | 780 | – | – | – |
| Loureiro (2012) | Casca de coco (CAG-comercial) | – | – | 14,5 | 0,293 | 5,71 | 0,59 | – | 7,93 | 654,51 | 785 | 0,38 | 0,1 |
| | Casca de coco (CAG-comercial moído) | – | – | 3,44 | 0,317 | 11,4 | 0,74 | – | 9,08 | 465,53 | 662 | 0,35 | 0,03 |
| | Casca de coco (CAP-comercial) | – | – | 3,75 | 0,345 | 14,31 | 0,6 | – | 9,15 | 643,92 | 522 | 0,25 | 0,03 |
| | Pinus (CAP-comercial) | – | – | 3,24 | 0,375 | 9,08 | 0,52 | – | 9,65 | 537,55 | 601 | 0,29 | 0,1 |
| Sousa (2015) | Caroços de açaí | – | NaOH (400°C por 3h) | 2,10 | 37,81 | 10,32 | 0,358 | 51,87 | 10,50 | – | – | – | – |

Fonte: Sousa, 2017.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para a caracterização morfológica dos carvões. Esta análise envolve imagem de elétrons retro espalhados (ERE) e de elétrons secundários (ES). Sucede também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície do CA, possibilitando a identificação de elementos presente (CRUZ JÚNIOR, 2010).

Na Figura 8 podem ser observadas a MEV de diferentes precursores e seus respectivos carvões ativados. Sendo perceptível a visualização de poros tanto no precursor quanto no carvão ativado, neste último é notável o aumento do número de poros e variação da forma dos poros.

Figura 8: MEV do caroço de açaí in natura e o carvão ativado (a, b), casca de café in natura e carvão ativado (c, d), casca de nozes in natura e carvão ativado (e, f).



Fonte: Sousa,2015; Pereira, 2010; Costa, 2015.

Após a produção e caracterização os carvões ativados podem ser utilizados para diversos fins com o objetivo de eliminar substâncias indesejadas de um fluido, através do fenômeno da adsorção. De acordo com Mucciaccito (2006) o carvão ativado pode ser utilizado nos ramos

alimentício, bebidas, farmacêutico, químico, tratamento de ar, tratamento de água, adsorção de gases, catálise, tratamento de efluentes, entre outros.

3.7 Uso de carvão ativado na filtração de águas

A água para tornar-se potável passa por algumas etapas de tratamento. Uma estação de tratamento de ciclo completo (ETA) é composta por captação, coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção.

A filtração é o processo final de remoção de impurezas em uma ETA, portanto, é a principal responsável pela produção de água com qualidade compatível com o padrão de potabilidade (Di BERNARDO & DANTAS, 2005), hoje portaria 2914 (Brasil, 2011). É um processo físico-químico e, em alguns casos, biológicos para a separação de impurezas em suspensão na água, mediante sua passagem por um meio poroso.

Esta etapa de tratamento pode ser classificada de acordo com o sentido do escoamento (ascendente ou descendente), tipo de filtros (lentos ou rápidos), quanto ao meio filtrante (camada simples, camada dupla) e com relação ao tratamento (tratamento ciclo completo ou filtração direta).

Como já foi dito anteriormente, o carvão ativado pode ser encontrado de duas maneiras; em pó (CAP) ou granular (CAG). A utilização do CAP em uma ETA está relacionado a situações, emergenciais, por exemplo, quando a água a ser tratada apresenta sabor e odor devido a presença de algas. Pode ser adicionado em diferentes pontos na ETA: na captação, em tanques de contato na chegada da água bruta, na coagulação ou na entrada dos filtros (BRANDÃO e SILVA, 2006).

O CAG geralmente é usado sob a forma de meios filtrantes em tanques ou filtros e pode ser utilizado em várias etapas no tratamento de água: na pré-adsorção, onde o CAG é colocado antes da unidade de mistura rápida, na pós adsorção, em que o CAG é implantado depois da filtração rápida, e na filtração/adsorção, que é um processo combinado de filtração e adsorção (BRADY, 1997 apud BRANDÃO E SILVA, 2006). Quando o meio filtrante satura, ou seja, não consegue mais adsorver as substâncias presentes na água, ele precisa ser retirado de operação, lavado, reativado ou substituído por um novo (BRANDÃO E SILVA, 2006).

Costa (2014) avaliou a aplicação dos caroços de açaí para a produção de carvão alternativo através da calcinação sem utilizar produtos químicos, para utilização como leito filtrante no processo de tratamento de água de abastecimento e água residuária. Realizou análises de caracterização do CA e determinação da eficiência dos filtros. Como resultados os

filtros com leito filtrante de caroço de açaí calcinado apresentaram bom desempenho, principalmente, no processo de retenção de sólidos suspensos com eficiência de 23%, na remoção de cor aparente com eficiência de 51% e turbidez com eficiência de 32% para água. No tratamento de esgoto o filtro alternativo apresentou eficiência com remoção de 72% para o nitrogênio amoniacal, 55% de eficiência na remoção de matéria orgânica representado pela DQO e 48% de eficiência de remoção de sólidos suspensos. Os afluentes tiveram tempo de contato de 24h e 48h tanto para o filtro de água superficial quanto o filtro de água residuária, Nas Tabelas 2 e 3 podem ser verificados os resultados das análises da qualidade das águas.

Tabela 2: Resultados das análises da qualidade da água superficial.

| Variáveis | Médias água bruta | Médias de AT-1 (TC 24 hrs) | Médias de AT-2 (TC 48 hrs) | Eficiência de remoção (%) TC 24 hrs | Eficiência de remoção (%) TC 48 hrs | Padrões de Potabilidade |
|---------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| pH | 6,51 | 6,79 | 6,81 | - | - | 6 a 9,5 |
| Cor aparente | 130,7 uC | 113,44 uC | 86,07 uC | 13,2 | 51,85 | 15 uC |
| Turbidez | 11,4 uT | 10,46 uT | 7,7 uT | 8,32 | 32,45 | 1 uT |
| Condutividade | 46 uS/cm | 90,02 uS/cm | 102 | 0 | 0 | - |
| Sólidos Totais | 99,6 mg/L | 102,37 mg/L | 175 mg/L | 0 | 0 | - |
| Sólidos suspensos | 11,7 mg/L | 11,58 mg/L | 9,02 mg/L | 1,02 | 23 | - |
| Sólidos dissolvidos | 87,9 mg/L | 91,17 mg/L | 168,91 mg/L | 0 | 0 | 1000 mg/L |

Fonte: Costa, 2014.

Tabela 3: Resultados das análises da qualidade da água residuária.

| Variáveis | Médias esgoto tratado | Médias Esgoto Pós-tratamento (TC 24 hrs) | Médias Esgoto Pós-tratamento (TC 48 hrs) | Eficiência de remoção (%) (TC 24 hrs) | Eficiência de remoção (%) (TC 48 hrs) | Condições e padrões de lançamento de efluentes (CONAMA 430/11) |
|---------------------|-----------------------|--|--|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| pH | 7,14 | 6,68 | 6,63 | - | - | 5 a 9 |
| N Amoniacal | 63,8 mg/L | 23,8 mg/L | 17,69 mg/L | 62,7 | 72 | 20 mg/L |
| N Nitrito | 0,41 mg/L | 3,13 mg/L | 3,9 mg/L | 0 | 0 | - |
| Fósforo Total | 20,8 mg/L | 27,41 mg/L | 30,5 mg/L | 0 | 0 | 0,05 mg/L |
| DQO | 59,2 mg/L | 35,4 mg/L | 26,2 mg/L | 40 | 55,7 | - |
| Sólidos Totais | 245 mg/L | 450 mg/L | 415 mg/L | 0 | 0 | - |
| Sólidos Suspensos | 12 mg/L | 15 mg/L | 6,15 mg/L | 0 | 48,7 | - |
| Sólidos Dissolvidos | 228 mg/L | 435 mg/L | 428 mg/L | 0 | 0 | 500 mg/L |
| Sólidos Fixos | 118 mg/L | 303 mg/L | 286 mg/L | 0 | 0 | - |
| Sólidos Voláteis | 127 mg/L | 147 mg/L | 127 mg/L | 0 | 0 | - |

Fonte: Costa, 2014.

Pereira e Rodriguez (2013) ganhador do prêmio jovem cientista, realizaram pesquisa sobre a utilização do caroço de açaí no tratamento de água para consumo humano empregando hidróxido de sódio como agente ativador, no entanto não foi realizado ensaios de caracterização do CA. Foram realizadas análises físico-químicas das amostras de água antes de passar pela filtração, filtradas com CA comercial e filtradas com CA de caroço de açaí. Os resultados das análises mostraram eficiência do CA de caroço de açaí nos três parâmetros analisados, ferro passou de 0,29 mg/L para 0,19 mg/L Fe, turbidez de 3,0 UT para 0 UT e coliformes totais de 9,2 NMP/100 ml para ausentes.

Pacheco (2017) pesquisou sobre o uso de CA de caroços de açaí como meio filtrante para compor dois filtros para tratamento de água da chuva. O autor comparou resultados do filtro misto (CA + areia) e filtro apenas com CA ao avaliar as variáveis, cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade total, condutividade elétrica, coliformes totais e *E.coli*. Através dos resultados da qualidade da água filtrada observou que o CA não foi eficiente, pois, em todas as variáveis analisadas houve acréscimo nos valores em comparação com a água de entrada nos filtros.

Sousa (2015) realizou pesquisa sobre o carvão ativado de caroços de açaí impregnado com NaOH sendo utilizado como meio filtrante no tratamento de água da chuva. Para a caracterização físico-química do CA foram realizados os testes de: teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, densidade aparente, pH, carbono fixo, granulometria e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O CA apresentou teor de umidade médio de 2,1%, material volátil de 37,8%, teor de cinzas em torno de 10,3%, carbono fixo de 51,8%, densidade aparente de 0,358 g/cm³, pH médio de 10,50 e granulometria na faixa de 4,8 mm a 9,5 mm, através da análise MEV pode-se observar o aumento do tamanho dos poros no CA. O CA obteve eficiência na remoção de cor aparente e turbidez em algumas amostras da água da chuva.

Silva (2015) investigou o uso de resíduos de fibra de coco, bagaço de acerola e bagaço de caju para a produção de carvão ativado quimicamente com ZnCl₂. E avaliou a eficiência dos carvões produzidos através de ensaios com amostras de água (superficial) em jar test, as variáveis avaliadas foram: pH, turbidez e condutividade elétrica. Constatou-se que água ficou levemente alcalina após contato com o CA, obteve remoção de turbidez de 97 % para o CA de resíduos de coco e caju e eficiência de 10 % para a variável condutividade elétrica.

Fernandes (2010) produziu carvão ativado (ativação física com vapor de água) do endocarpo do coco e avaliou a eficiência do CA no tratamento de água superficial, avaliou as variáveis cor aparente, turbidez, pH, OD e DQO. Como resultados obteve de remoção de 88 % na cor aparente, 18 % na turbidez, pH passou de 7,63 para 8,40.

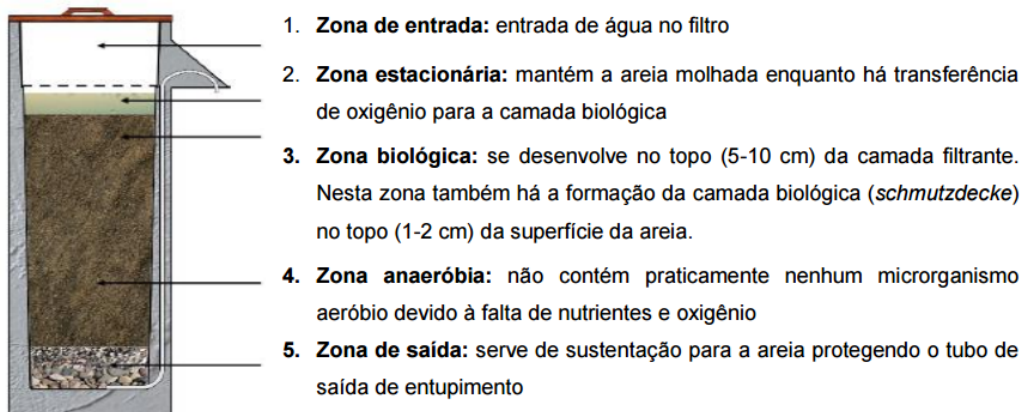
Francisco (2008) avaliou a eficiência de remoção de clorofórmio em água tratada utilizando um filtro comercial de carvão ativado impregnado com prata (FCAIP). Os ensaios foram realizados para dois valores de pH do afluente ao FCAIP (6,0 e 9,0) para verificação da liberação da prata impregnada no carvão ativado. Concluiu que o FCAIP não foi eficiente na remoção de clorofórmio nas condições estudadas (vazão e tempo fixados em função dos dados do fabricante) e que houve liberação da prata no ensaio com a água de estudo com pH em torno de 6,0 a eficiência obtida nos dois ensaios foi inferior a 55%. No ensaio 1, o FCAIP apresentou eficiência de remoção de cloro na faixa de 95 a 99%.

Pecci Filho (2003) investigou o uso do carvão ativado comercial impregnado com prata (CAIP) no pós tratamento de água para consumo humano. Foram utilizadas três tipos de água coletada de um poço: água tipo I (isenta de contaminação), água do tipo II e III (com coliformes totais e fecais), objetivando eliminar alguma contaminação na água tratada. A água tipo II e III foram adicionadas de uma quantidade de esgoto filtrado para assim apresentar coliformes, sendo que a água tipo III foi utilizada em um filtro domiciliar. Os resultados indicaram que o CAIP apresentou propriedades adsorventes e é um poderoso agente desinfetante reduzindo significativamente a quantidade de microorganismos nas amostras tipo II e III, no entanto ocorreu o desprendimento da prata no efluente.

3.8 Filtros lentos em escala domiciliar (FLD)

O modelo de filtro lento domiciliar (FLD) é uma adaptação do filtro lento convencional, para o uso em fluxo intermitente, fazendo com que possa ser operado conforme a demanda de uma residência. Pode ser construído em concreto ou plástico (PVC), seguindo o modelo da Figura 9 a água a ser tratada deve ficar em repouso por pelo menos 1 h e no máximo 48 h nos poros do meio filtrante em cada operação por batelada (CAWST, 2010).

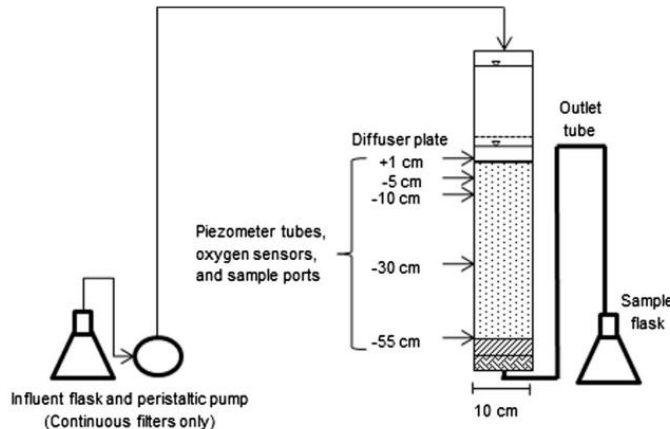
Figura 9: Zonas dos filtros lentos em escala domiciliar.



Fonte: CAWST, 2010.

Young- Rojanschi e Madramootoo (2013) montaram um filtro de areia em escala residencial (ver Figura 10), baseados no sistema de filtros lentos, comparando a operação intermitente versus continua. Como resultados o filtro em fluxo continuo obteve melhores resultados para escheria e.coli, turbidez (96%, para continuo e 87%, para intermitente). Constatou-se que mesmo em fluxo intermitente foi criada uma camada de biofilme sobre o leito filtrante.

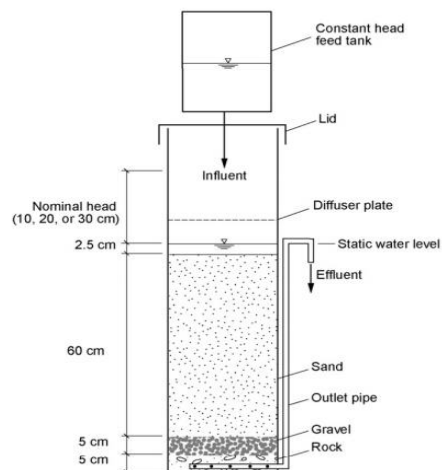
Figura 10: modelo de filtro lento domiciliar construído por Young- Rojanschi e Madramootoo (2013).



Fonte: YOUNG- ROJANSCHI & MADRAMOOTOO, 2013.

Jenkins, Tiwari e Darby (2011) realizaram pesquisa com operação de um filtro FLD (ver Figura 11) de fluxo intermitente avaliando dois períodos de pausa entre as alimentações para avaliação na eficiência de remoção de coliformes e turbidez. O FLD era alimentado duas vezes ao dia, a primeira amostra de água foi coletada após 16 h de pausa, já a segunda coleta após 5 h de pausa. Como resultados obtiveram maior eficiência no período de pausa mais longo (16 h), para a variável coliformes ($1,65 \pm 0,56$ log versus $1,60 \pm 0,41$ log) e turbidez ($95,4 \pm 2,6$ % versus $89,5 \pm 6,2$ %).

Figura 11: Modelo de filtro lento domiciliar construído por Jenkins, Tiwari e Darby (2011).



Fonte: W. JENKINS et al., 2011.

Nascimento et al (2011) construíram um filtro lento de areia em escala laboratorial, objetivando o tratamento de água para pequenas comunidades rurais. O filtro lento foi construído utilizando um tubo cilíndrico de PVC (policloreto de vinila) com altura útil de 1000 mm, diâmetro de 150 mm. A espessura do material filtrante foi constituída de uma camada de 400 mm de areia seguido de 100 mm de brita (ver Figura). Trabalhando com taxa de filtração de $3\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{dia}$. As variáveis avaliadas foram cor, pH, turbidez, fenóis totais e oxigênio consumido (OC), a água bruta avaliada foi proveniente da lagoa dentro do Campus do Centro de Ciências Agrárias (CCA-UFSCAR). Como resultados verificou-se redução de 90 % da turbidez, 50 % de redução da coloração, 50 % de redução da matéria orgânica e não foi detectado concentrações de fenóis.

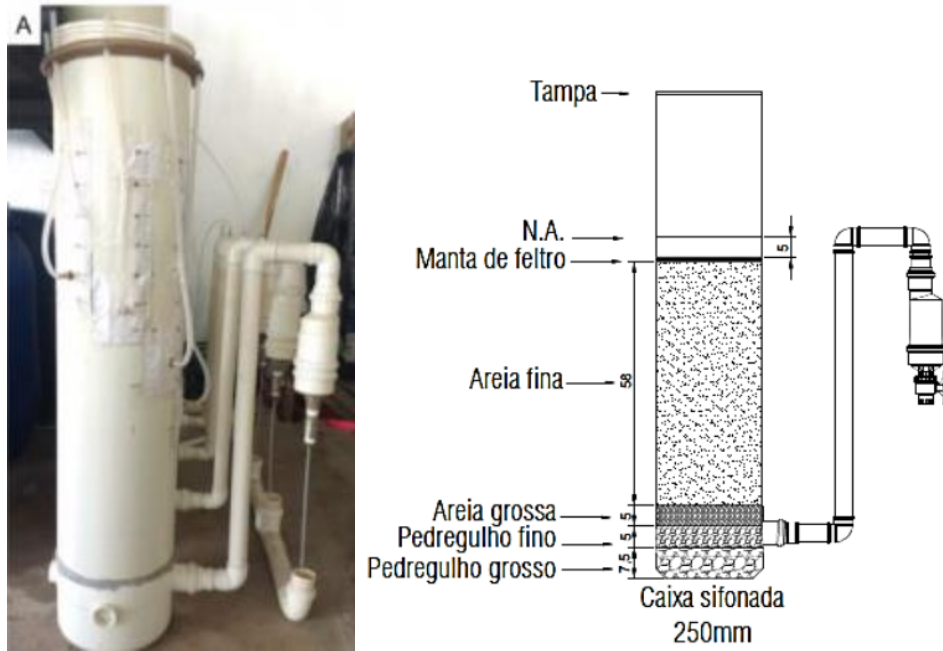
Figura 12: Filtro lento domiciliar construído por NASCIMENTO et al (2012).



Fonte: NASCIMENTO et al., 2012.

Freitas (2017) construiu dois filtros FLD baseados no modelo de CAWST, em PVC. Um filtro foi operado em fluxo contínuo e o outro em fluxo intermitente (ver Figura 13). O abastecimento do filtro em fluxo contínuo se dá através de uma caixa de água (100L), com taxa de filtração de $1,22 \text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{dia}$. Já o filtro em fluxo intermitente foi abastecido manualmente, com taxa de $2,79 \text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{dia}$. A água a ser filtrada foi pre-tratada com coagulante natural e encaminhada para os filtros. O FLD intermitente foi alimentado 4 vezes ao dia com período de pausa entre coletas de $\pm 4\text{h}$. Foram avaliados os parâmetros físico-químicos e biológicos, e como resultados o filtro em fluxo contínuo teve melhores resultados em relação à turbidez ($\pm 81,2\%$) enquanto o filtro em fluxo intermitente obteve melhores eficiências na remoção de cor aparente (48,4%), coliformes totais ($2,6 \log \pm 0,09$) e E.coli ($2,8 \log \pm 0,79$).

Figura 13: modelo de Filtro lento domiciliar construído por Freitas (2017).



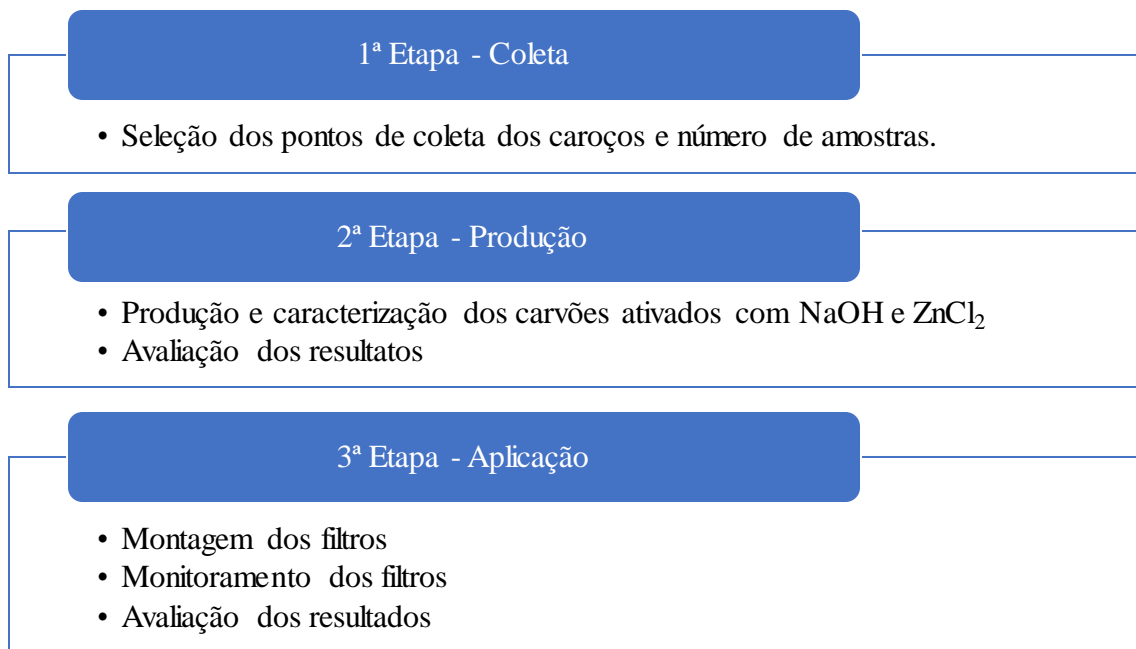
Fonte: Freitas, 2017.

4 MATERIAIS E METODOS

A pesquisa está dividida em três etapas experimentais. A primeira etapa é referente ao planejamento, coleta dos caroços e escolha dos métodos de ativação. Na segunda etapa foram realizadas a produção e caracterização dos carvões ativados. A terceira etapa avaliou a qualidade da água superficial filtrada.

4.1 Etapas da pesquisa

Figura 14: Fluxograma das etapas da pesquisa.



4.2 1ª Etapa: coleta

Inicialmente os caroços de açaí foram coletados em pontos de vendas da polpa localizados na capital paraense, visando maior facilidade de acesso e de coleta. Atualmente Belém conta com 54 pontos de vendas de açaí com o selo “açaí bom”, uma licença de funcionamento (G1 PA, 2015).

Destes, foram selecionados um ponto de venda em cada um dos 6 bairros que possuem maior quantidade de pontos de vendas com este selo (Cidade Velha, Icoaraci, Marco, Nazaré, Pedreira e Umarizal), pois, estatisticamente a determinação do número de amostras tornou-se inviável para a pesquisa por apontar um número relativamente alto para a amostragem.

Para a produção de 1 kg de CA utilizou-se aproximadamente 5 kg g de caroços de açaí in natura (SOUSA, 2015). Portanto, foram necessários 10 kg de caroços de açaí para a produção dos dois tipos de CA. Sendo assim, coletou-se 2 kg de resíduos em cada ponto de venda. Todo o montante (12 kg) de caroços de açaí coletados foram misturados para posterior produção do CA.

4.3 2ª Etapa: Produção

4.3.1 Produção do CA

A produção do CA ativado com NaOH e $ZnCl_2$ foram realizada baseando-se em metodologias de ativação utilizada por alguns autores: NIEDERSBERG *et al* (2015), CLARK (2012) BRUM (2008), PEREIRA e RODRIGUES (2013). É importante ressaltar que nesta pesquisa não foi utilizada atmosfera inerte durante o processo de produção dos carvões ativados.

A atmosfera inerte no processo de ativação do material é responsável por expulsar os gases presentes nos poros dos materiais precursores, potencializando a ativação. Clark (2012) ativou grãos de café defeituosos com ácido fosfórico com carbonização realizada em forno mufla a 350°C por 1h, sob atmosfera ambiente. Através da análise dos resultados e comparação de carvões ativados sob o fluxo de N_2 , o carvão produzido sem fluxo de gases obteve melhor desempenho na adsorção de corante azul de metileno e de pnitrofenol (CLARK, 2012). Sendo assim, a ativação sem o uso de atmosfera inerte não interfere negativamente na capacidade adsortiva.

O carvão ativado foi produzido no laboratório do grupo de pesquisa em Gerenciamento de Águas e Reuso de Efluentes (GESA), a partir de dois agentes ativantes diferentes, hidróxido de sódio (NaOH) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$).

Nesta pesquisa as metodologias de ativação tanto com o agente ativante cloreto de zinco como de hidróxido de sódio sofreram algumas mudanças e adaptações. No método de Niedersbeg (2015) foram utilizadas cápsulas de porcelana para colocar o material e realizar pirolise em forno tubular sob o fluxo de N_2 (gás inerte), na ativação dos caroços de açaí utilizou-se forno mufla sem fluxo de gás inerte, pois é o equipamento disponível no laboratório (GESA) para queima de matérias em elevadas temperaturas.

Quanto a metodologia para a ativação com hidróxido de sódio foi utilizada a de Pereira e Rodrigues (2013), no entanto, ocorreram mudanças nas temperaturas e tempo de secagem da amostra. Foi utilizada a temperatura de 110 °C e tempo de secagem do material in natura de 1h, a temperatura e tempo de secagem em estufa foi modificado porque a maioria dos autores que realizaram a produção e caracterização de carvões ativados utilizam temperatura de secagem de 110 °C, e neste trabalho foram realizadas comparações na etapa de caracterização do CA com outros trabalhos citados na revisão de literatura. A metodologia de Pereira e Rodrigues (2013) foi selecionada para ser utilizada nesta pesquisa por ser de fácil aplicação e ter o prêmio jovem cientista em 2013.

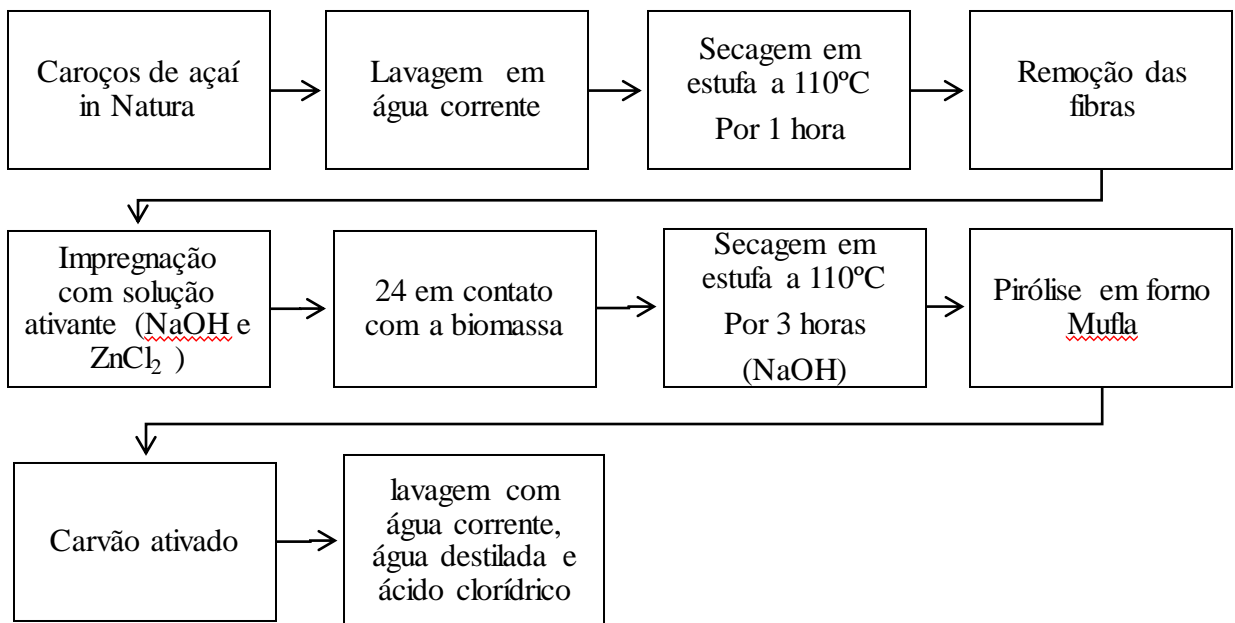
Os caroços coletados foram levados para o laboratório, lavados em água corrente para remoção de impureza (CRUZ JR, 2010) secos em estufa a 110°C por 1h. Antes da ativação dos caroços de açaí, as fibras da superfície dos caroços foram retiradas, pois o seu excesso pode deixar o CA com baixa qualidade, além do excesso de fumaça no processo de pirólise. Feito isto, os caroços foram pesados em balança digital de alta precisão Marte, AL 200C, carga Máx. = 200 g, sensibilidade 0,001 g (SOUSA, 2015).

1000 g de caroços in natura (limpos, secos e desfibrados) foram impregnados em uma solução composta por 40 g de NaOH e 500ml de água destilada, em um recipiente de plástico com tampa, ficando em contato por 24h. Após esse período de contato o material foi transferido para uma panela de barro com tampa, seco em estufa por um período de 3 horas, depois realizou-se a pirólise á 400 °C.

Para a produção de 1kg de CA de caroços de açaí são necessários 5,23 kg de caroços de açaí in natura e 0,21 kg de hidróxido de sódio (SOUSA, 2015). Deste modo, 1 kg de caroços in natura resulta em aproximadamente 200 g de carvão ativado.

A ativação com o agente ativante cloreto de zinco ($ZnCl_2$) foi realizada na proporção 1:1, ou seja a mesma quantidade de caroços e de agente ativante em gramas (NIEDERSBERG *et al*, 2015). Nesta pesquisa foram primeiramente utilizados 1000 g de caroços e 1000 g de ($ZnCl_2$) diluída em 1500 ml de água destilada, em tempo de contato de 24h. Depois desse tempo de contato realizou-se a pirólise do material a temperatura de 700°C por 10 min (NIEDERSBERG *et al*, 2015). Após a ativação os carvões foram lavados com solução de ácido clorídrico (HCl/H_2O) para eliminação dos íons de zinco e desobstrução dos poros (NIEDERSBERG *et al*, 2015; BRUM, 2008). Na Figura 8 pode ser observado o processo de produção dos carvões ativados.

Figura 8: fluxograma do processo de produção dos CA.



As granulometrias dos CA a serem utilizadas na pesquisa foram escolhidas de acordo com as granulometrias utilizadas em outros trabalhos e de acordo com o CA comercial, que estão na faixa de 1,0-2,0mm, 2,0-3,0 mm, e de 3,0-4,0 mm. Os carvões ativados foram triturados por maceração com o auxílio de um almofariz com pistilo (Figura 9), passaram em peneiras da série normal (ver Tabela 4) para separação de acordo com as faixas de granulometrias selecionadas (1,2 mm, 2,0 mm e 2,4 - 4,8 mm).

Figura 15: trituração dos carvões ativados por maceração.



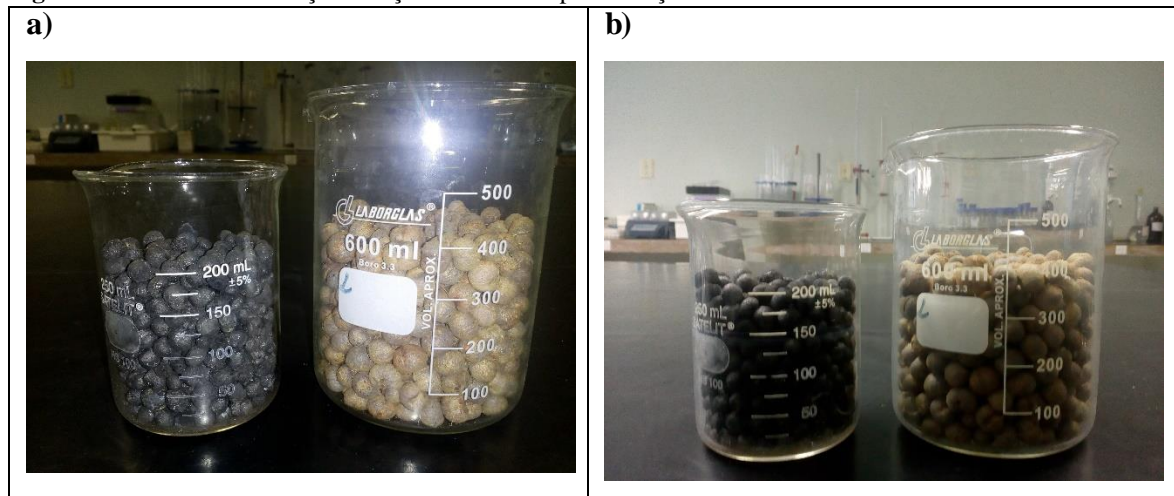
Tabela 4: série de peneiras utilizadas.

| Nº Peneiras | Abertura (mm) |
|-------------|---------------|
| 4 | 4,76 |
| 8 | 2,38 |
| 10 | 2 |
| 16 | 1,2 |

De 1000 g de caroços de açaí in natura foram obtidos 300 g de CA-NaOH e 325g de CA-ZnCl₂. O que equivale ao rendimento de 30 % e 32,5 %, respectivamente para os dois tipos de carvões ativados. Sousa (2015) obteve 200 g de CA-NaOH (20 % de rendimento) ao utilizar 1000g de caroços de açaí in natura, deste modo, os carvões ativados produzidos na atual pesquisa mostraram ter maior rendimento.

Na Figura 16 pode ser observado o volume de 400 mL de caroços de açaí in natura e o volume de CA obtido de 200 mL, ou seja, o CA de caroços de açaí tem redução em 50 % no volume dos caroços após passar pelo processo de ativação.

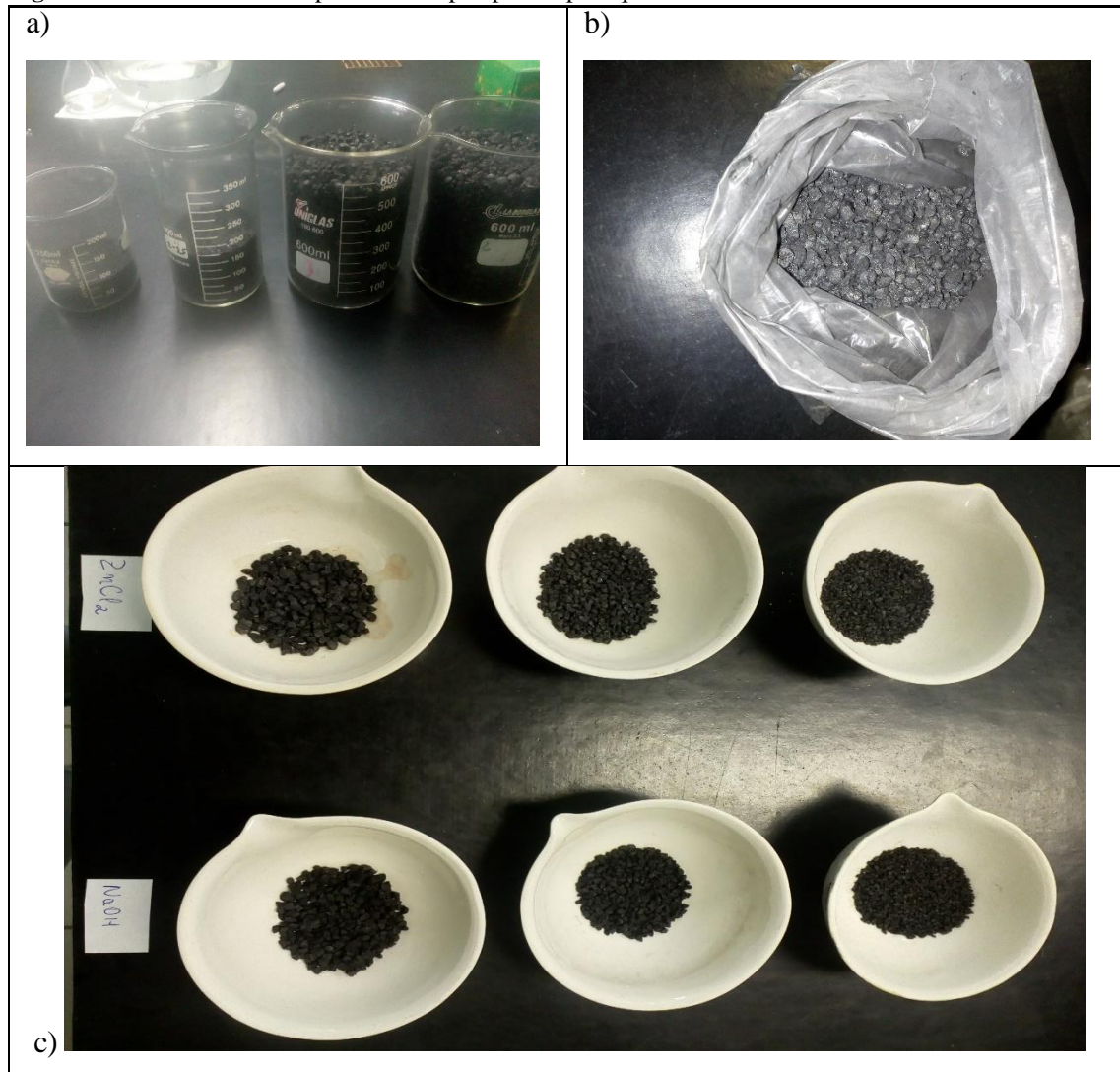
Figura 16: volume dos caroços de açaí in natura e após ativação com ZnCl₂.



Legenda – a) volume dos caroços de açaí antes e após a ativação com ZnCl₂, b) volume dos caroços de açaí antes e após ativação com NaOH.

Na Figura 17 podem ser observados os carvões ativados produzidos acondicionados em béqueres após a quebra por maceração, posteriormente estes carvões foram separados de acordo com as granulometrias de 1,2 mm, 2,0 mm e 2,4 a 4,8 mm, tanto para o CA-ZnCl₂ e Ca-NaOH. Após a lavagem em água destilada, para eliminar resíduos do processo de quebra, tais como o pó, os CAs foram colocados em capsulas de porcelanas e secos em estufa por 1 h a 110 °C para remoção da umidade, no item c da Figura 17 está exposta uma pequena quantidade (5 g) dos CAs já limpos e secos, separados por granulometrias e tipo de ativação do CA.

Figura 17: carvões ativados produzidos após passar pela quebra dos CAs em tamanhos variados.



Legenda – a) carvões ativados triturados acondicionados em béqueres, b) carvões ativados armazenados em sacos plásticos, c) carvões ativados limpos e secos em capsulas de porcelanas.

4.3.2 Caracterização dos carvões ativados (CA)

Para a caracterização dos CA foram realizadas análises das propriedades físico-químicas do material, através do teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, carbono fixo, massa específica ou densidade aparente, pH do CA, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de adsorção em azul de metileno (AM) e isotermas de adsorção. Todas as análises foram realizadas em triplicata para cada granulometria obtida nos dois processos de ativação, exceto para o MEV que foi realizada apenas uma análise por tipo de carvão ativado, utilizou-se a menor granulometria, a de 1,2 mm, conforme Tabela 5 devido a indisponibilidade do equipamento e por observar em outros trabalhos na área que a menor granulometria estudada geralmente é a que apresenta os melhores resultados em ensaios de adsorção, optou-se por utilizar a granulometria de 1,2 mm.

Tabela 5: Quantitativo de análises para a caracterização dos carvões ativados.

| Amostra | T. umidade | T. cinzas | T. Material volátil | Carbono fixo | Massa específica | pH do CA | Ensaíos de adsorção em azul de metileno | MEV | Total |
|---|------------|-----------|---------------------|--------------|------------------|----------|---|-----|-------|
| CANaOH (θ : 1,2 mm) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1 | 21 |
| CANaOH (θ : 2,0 mm) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0 | 21 |
| CANaOH (θ : 2,4-4,8mm) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0 | 21 |
| CAZnCl ₂ (θ : 1,2 mm) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 1 | 21 |
| CAZnCl ₂ (θ : 2,0 mm) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0 | 21 |
| CAZnCl ₂ (θ : 2,4 - 4,8 mm) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0 | 21 |

Teor de Umidade

A determinação do teor de umidade dos CA foi realizada no LAMAG de acordo com a norma D 2867-09 (ASTM, 2014). Foram pesados de 5 g de CA em béqueres de 50mL, previamente tarados em balança analítica, anotadas as massas dos béqueres, dos carvões e do béquer com o CA. Em seguida, os béqueres com as amostras foram para estufa a 150°C por um período de três horas. Feito isto, as amostras foram retiradas da estufa e resfriadas em dessecador até atingiram a temperatura ambiente para serem pesados e assim ser efetuado o cálculo de teor de umidade conforme a Equação 1:

$$TU(\%) = \frac{(C-D)}{(C-B)} \times 100 \quad \text{Eq.1}$$

Em que:

TU = Teor de Umidade;

B = massa do béquer (g);

C = massa do béquer com a amostra original (g);

D = massa do béquer com a amostra seca (g).

Teor de Cinzas

Para a determinação do teor de cinzas do CA utilizou-se a norma D 2866-9 (ASTM, 1994). O teor de cinzas foi obtido da seguinte forma: primeiramente, 3 cadinhos foram colocados na mufla à 650 °C por 1 hora, depois esses cadinhos ficaram em dessecador até atingirem a temperatura ambiente, para em seguida, serem pesados em balança analítica.

Depois, foram necessários 5g de CA secos em estufa a 150°C por 3 horas e resfriados para serem utilizados como amostra em cada cadinho que foram para a mufla à 650°C por 8 horas. Após esse período, os cadinhos foram novamente colocados em dessecador para atingirem a temperatura ambiente, em seguida foram pesados e anotados os valores e utilizados na Equação 2:

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{(D-B)}{(C-B)} \times 100 \quad \text{Eq.2}$$

Em que:

B = massa do cadinho (g);

C = massa do cadinho com a amostra original (g);

D= massa do cadinho com as cinzas (g)

Teor de Material Volátil

A determinação do teor de material volátil foi realizada de acordo com a norma D 5832-98 (ASTM, 2003). Para a determinação do teor de material volátil, primeiramente foi obtido o teor de umidade da amostra de acordo com a norma ASTM D 2867 – 09. Após a determinação do teor de umidade, em um cadinho previamente calcinado, resfriado em dessecador e posteriormente pesado, adicionou-se 1g de CA e colocado na mufla a 950°C por 7 minutos. Após esse período, o cadinho foi retirado da mufla, resfriado, pesado e anotado seu valor para ser utilizado nas Equações 3 e 4:

✓ Cálculo da porcentagem da perda de peso:

$$\text{Perda de peso(\%)} = \frac{(C-D)}{(C-B)} \times 100 \quad \text{Eq.3}$$

Em que:

B = massa do cadinho (g);

C = massa do cadinho com a amostra original (g);

D = massa do cadinho com a amostra sem materiais voláteis (g).

Cálculo do teor de material volátil:

$$VM(\%) = E - F \quad \text{Eq.4}$$

Em que:

VM = Material volátil contido na amostra;

E = perda de peso (%), definida na equação 3;

F = umidade (%)

Carbono Fixo

De acordo com Nagaishi (2007), o teor de carbono fixo total foi obtido através da Equação 5. Onde, o teor de carbono fixo é calculado subtraindo-se de 100 a soma dos teores de material volátil e de cinzas.

$$TCF = 100 - (TMV + TC) \quad \text{Eq.5}$$

Em que:

TCF= Teor de carbono fixo (%);

TMV=Teor de material volátil (%);

TC= Teor de cinzas (%).

Massa específica ou Densidade Aparente

Para a determinação da densidade aparente foi utilizada a metodologia da NBR 12076 (ABNT, 1991). Inicialmente a amostra secou em estufa na temperatura de 130°C por 3h, uma quantidade em massa de CA suficiente para encher uma proveta de 100mL, sendo esta proveta previamente seca na mesma temperatura por 30 minutos. Após o resfriamento do CA e da proveta, a massa da proveta foi aferida e anotado seu valor. Esse recipiente foi preenchido com CA seco até a marca de 100 mL e pesado. O valor medido foi subtraído da massa da proveta para achar a massa do carvão. O fundo da proveta foi batido em uma superfície plana até o ponto em que não houve mais a compactação do material. Novamente, foi anotado o volume de carvão após a compactação para a realização do cálculo de densidade aparente por meio da equação 6:

$$\rho_a = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad \text{Eq. 6}$$

Em que;

ρ_a = densidade aparente (g/mL ou g/cm³);

M_1 = massa da proveta (g);

M_2 = massa de CA somada a massa da proveta

V = volume determinado após a compactação do carvão (mL ou cm³).

pH do CA

A determinação do pH do CA foi realizada seguindo a norma D3838-05 (ASTM, 2011). Este procedimento deu-se da seguinte maneira: 10g de CA foram colocados em contato com 100mL de água destilada e deionizada (ADD). Essa suspensão foi aquecida a 90°C e agitada por 15 minutos. Em seguida, a solução foi filtrada em papel filtro e deixada esfriar até a temperatura de 50°C e medido o pH, utilizando pH-metro PG 1800 Gehaka devidamente calibrado.

Ensaios de adsorção em corante azul de metileno e Isotermas de adsorção

Este teste de adsorção foi baseado na metodologia de OLIVEIRA (2009), CRUZ JR (2010) E NIEDERSBERG *et al* (2015), utilizando a concentração de 10mg/L de azul de metileno para o ensaio de adsorção. E tem como objetivo verificar a capacidade de adsorção que os carvões ativados tem de reter moléculas do corante azul de metileno.

O ensaio de adsorção foi realizado com os dois tipos de CA nas três faixas de granulometria (1,2 mm, 2,0 mm e de 2,4- 4,8 mm) com corante azul de metileno em concentração 10mg/L. Foram selecionadas as massas de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1g de carvão ativado.

Posteriormente o material foi colocado em béqueres com 30mL de corante e o processo de agitados durante 30 minutos em shaker com rotação correspondente a 60 RPM. Após 30 minutos de agitação, realizou-se a filtração em papel filtro e posterior leitura da concentração do corante azul de metileno no comprimento de onda correspondente a 665 nm com o auxílio do espectrofotômetro HACH DR 3900, com precisão/acuracidade de $\pm 1,5$ nm.

A partir dessa análise de adsorção foi verificada qual o melhor CA e qual a granulometria que obteve maior eficiência na adsorção do corante.

Para a produção das isotermas de adsorção foram realizadas utilizando 0,2 g de CA-NaOH e CA-ZnCl₂, na granulometria de 1,2 mm, utilizando 30 ml das soluções de AM nas concentrações de 2, 5, 10, 15 e 20 mg/L em tempo de contato de 24 h. relacionou-se a quantidade adsorvida (q_e) em mg de AM/g de CA, com a concentração resultante nas soluções (C_e) de AM em mg/L. Esta metodologia foi baseada na pesquisa de NIEDERSBERG *et al* (2015). Para o cálculo de q_e foi utilizada a equação 7:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Eq.7}$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida de AM/g de CA (mg/g);

C_0 = Concentração inicial de AM nas soluções (mg);

C_e = Concentração resultante de AM nas soluções (mg);

m = massa de carvão ativado (g);

V = volume da solução (L).

Análise morfológica MEV

As imagens foram realizadas no Laboratório de Microscopia, (Labmev/PRODERNA/ITEC/UFPA), utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo TM 3000 Hitachi/Japão, que está equipado com detector EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), modelo swift ED 3000 x-ray, para análises semi-quantitativas de elementos químicos, como observado na Figura 18. Através desta análise pode ser observado os poros presentes nos carvões ativados e os elementos químicos detectáveis através do EDS. Foram realizadas apenas uma análise para cada carvão ativado produzido (CA-NaOH e CA-ZnCl₂).

Figura 18: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada.



4.3.3 Avaliação dos resultados da caracterização

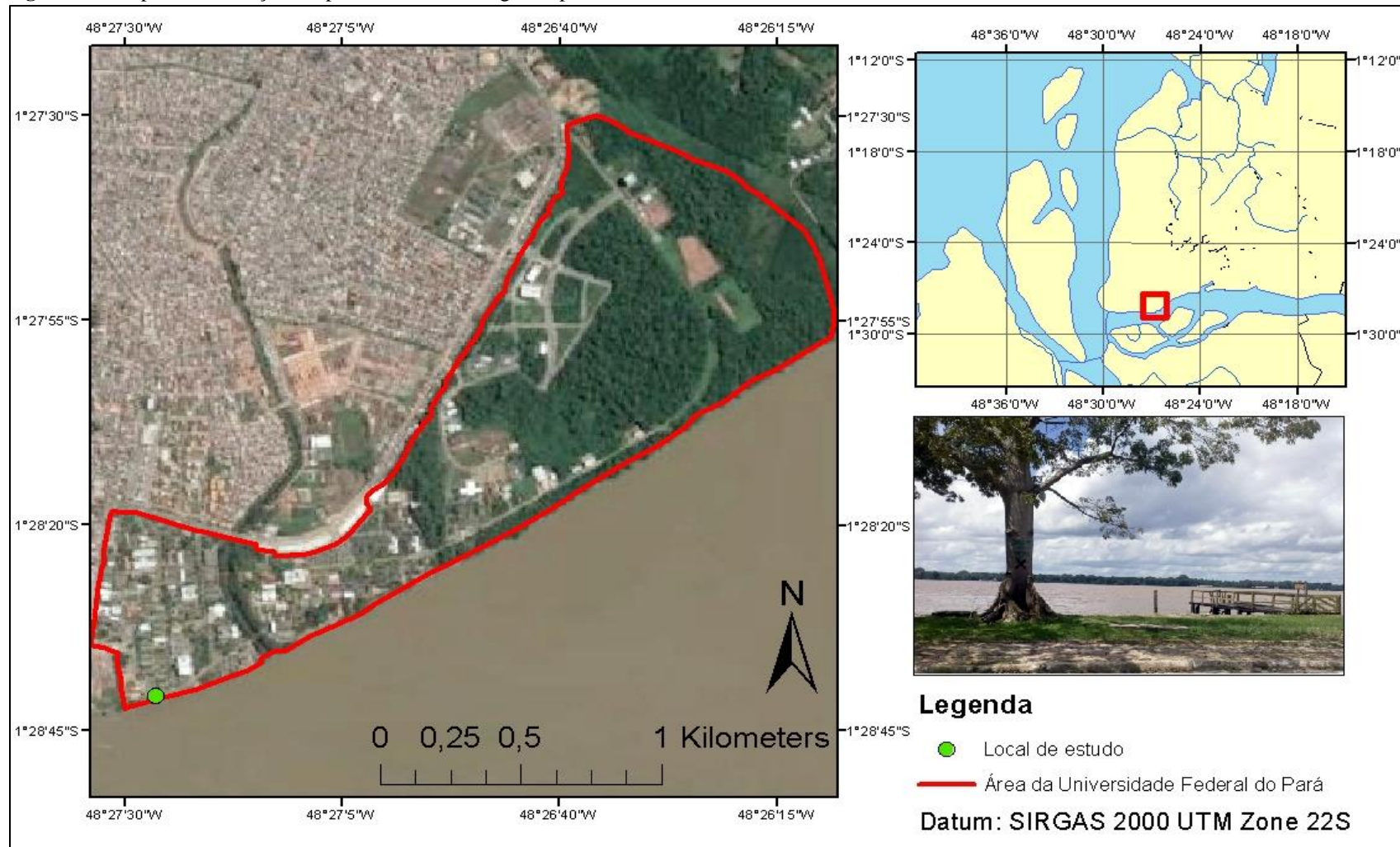
Os resultados dos ensaios de caracterização dos CA serão avaliados através da estatística descritiva: mínimo, máximo, média, desvio padrão, com o auxílio do software Excel 2013.

4.4 3ª Etapa: Aplicação

4.4.1 Montagem dos filtros

Os carvões ativados com hidróxido de sódio e cloreto de zinco foram utilizados como meio filtrante no tratamento da água do rio Guamá. O ponto de coleta está localizado no campus básico da cidade universitária José da Silveira Netto (UFPA), rua Augusto Correa, Nº 1, no município de Belém- PA, Brasil (Figura 19). Este ponto foi escolhido pela facilidade de acesso para a coleta das amostras.

Figura 19: Mapa de localização do ponto de coleta de água superficial.



Os filtros foram montados de acordo com o modelo de filtro lento domiciliar encontrado na literatura. Esse modelo de filtro mantém o meio filtrante sempre em contato com o líquido, o nível de água no topo do leito filtrante (NA min.) e a saída da água filtrada estão alinhados. Este tipo de filtro foi visto em alguns trabalhos encontrados na literatura (FREITAS, 2017; YOUNG-ROJANSCHI, 2014; NASCIMENTO *et al*, 2012; JENKINS *et al*, 2011).

Para a confecção de cada filtro foram utilizados os materiais e acessórios expostos na Tabela 6, sendo compostos por camada suporte (10 cm de espessura) e camada filtrante (30 cm de espessura) detalhadas na Tabela 7.

Tabela 6: materiais utilizados na montagem dos filtros.

| PECAS E ACESSORIOS | QUANTIDADE / FILTRO | QUANTIDADE TOTAL |
|---|---------------------|------------------|
| TUBO PVC DN 50 mm | 1 m | 4 m |
| TUBO PVC DN 20 mm | 30 cm | 1,2 m |
| TORNEIRA PLASTICA | 1 | 4 |
| JOELHO 90 ⁰ PVC DN 50 mm | 2 | 8 |
| JOELHO 90 ⁰ C/ROSCA DN 20 mm | 1 | 4 |
| BUCHA DE REDUCAO PVC DN 50 mm x 20 mm | 1 | 4 |

Tabela 7: composição dos filtros.

| FILTRO | CAMADA SUPORTE (10 CM) | CAMADA FILTRANTE (30 CM) |
|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| 1 - CA-ZnCl ₂ | Seixo de 2,4-6,3 mm | CA de 2,4 - 4,8 mm |
| 2 - CA-ZnCl ₂ | Seixo de 2,4-6,3 mm | CA de 1,20 - 2,00 mm |
| 3 - CA-NaOH | Seixo de 2,4-6,3 mm | CA de 1,20 - 2,00 mm |
| 4 - CA-NaOH | Seixo de 2,4-6,3 mm | CA de 2,4 - 4,8 mm |

Foi necessário colocar uma camada de 5 cm de seixo acima da camada filtrante porque a densidade do carvão ativado é menor do que a massa específica da água. O CA de caroços de açaí apresentam densidade de 0,36 g/cm³ (SOUSA, 2015) enquanto a massa específica da água é 1 g/cm³. Por esse motivo os carvões ativados poderiam ficar em

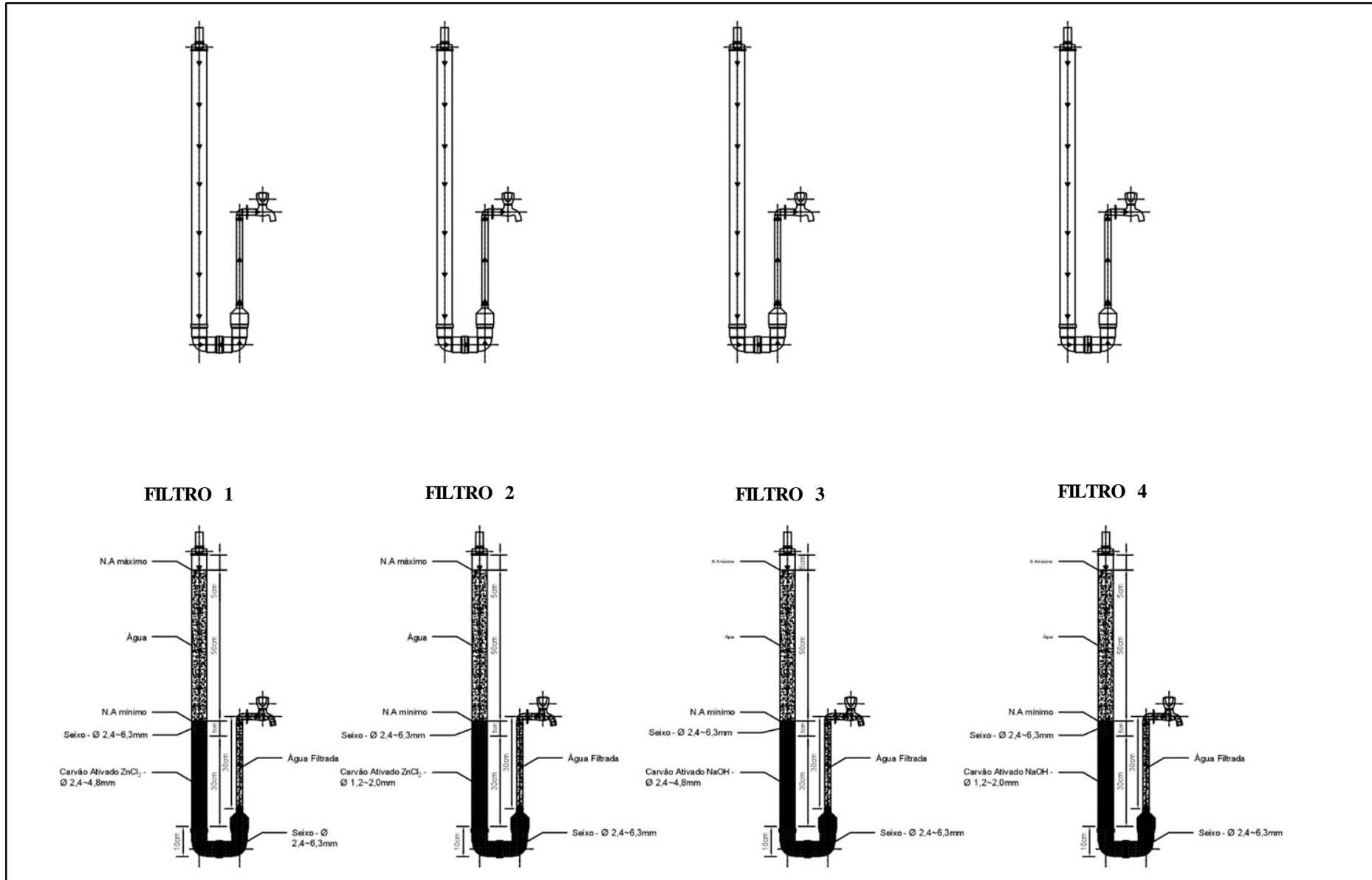
suspensão no meio líquido. Na Figura 20 está exposta a imagem real dos quatro filtros e na Figura 21 observa-se o desenho esquemático dos 4 filtros.

Figura 20: Filtros compostos por material filtrante de CA $ZnCl_2$ e CA NaOH.



Legenda: **F1** – CA- $ZnCl_2$ (2,4 – 4,8 mm); **F2** – CA- $ZnCl_2$ (1,2 – 2,0 mm); **F3** – CA-NaOH (1,2 – 2,0 mm); **F4** – CA-NaOH (2,4 – 4,8 mm); **AF1** - Água filtrada 1; **AF2** – Água filtrada 2; **AF3** – Água filtrada 3; **AF4** – Água filtrada 4; **AB** – Água bruta.

Figura 21: Desenho esquemático dos 4 filtros.



4.4.2 Avaliação da eficiência dos filtros na filtração da água superficial

Foi utilizada água superficial do rio Guamá, ponto localizado dentro da universidade federal do Pará (próximo ao RU setor básico). Uma grande quantidade de água foi coletada e armazenada (200 L) em bombonas plástica com tampa, afim de se obter água de mesma qualidade como entrada durante o período de monitoramento dos filtros.

A água bruta foi caracterizada através das variáveis físico-químicas de qualidade da água, em triplicata. Foram avaliadas a cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade total e a condutividade elétrica da água.

Para a alimentação dos filtros inicialmente foi utilizada uma bomba dosadora com vazão máxima de 5 L/h (fabricante), esta vazão foi dividida para os 4 filtros, cada filtro, no entanto a bomba não teve pressão suficiente para distribuir igualmente a mesma quantidade de água nos 4 filtros, diante disto, não houve outra alternativa a não ser abastecer os filtros de forma manual com o auxílio de um béquer plástico de 500 ml.

Os filtros operaram em fluxo intermitente: durante o dia os filtros eram abastecidos um por vez às 08:00 h da manhã, e após todos estarem no NA máximo, abria-se as torneiras que já estavam aferidas para saírem com mesma vazão (1,67 L/h, vazão mínima obtida na menor abertura das torneiras) e taxa de filtração de 20,4 m³/m².d. A água filtrada foi coletada na torneira de cada filtro de duas em duas horas, de 08:00 h até as 16:00 h, totalizando 5 coletas diárias (período de pausa entre coletas de 2h), a cada coleta de água filtrada os filtros eram reabastecidos com água bruta.

Cada filtro tinha capacidade máxima de filtrar 980 ml de água, volume este referente ao nível máximo d'água acima do material filtrante, a cada coleta de água filtrada os filtros eram reabastecidos até o nível máximo com água bruta. O monitoramento ocorreu em dias uteis da semana (de segunda-feira à sexta-feira, totalizando 21 dias de monitoramento, com 105 coletas de água em cada filtro.

A água filtrada de cada filtro foi armazenada em recipientes individuais de 1 L. O montante armazenado foi utilizado para a realização das análises de qualidade da água em cada horário de coleta. A qualidade da água foi avaliada através de análises físico-químicas; cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade total e condutividade elétrica. Inicialmente estava previsto a realização de análises bacteriológicas, porém, devido a imprevistos e falta de reagentes, não foi possível obter essa análise.

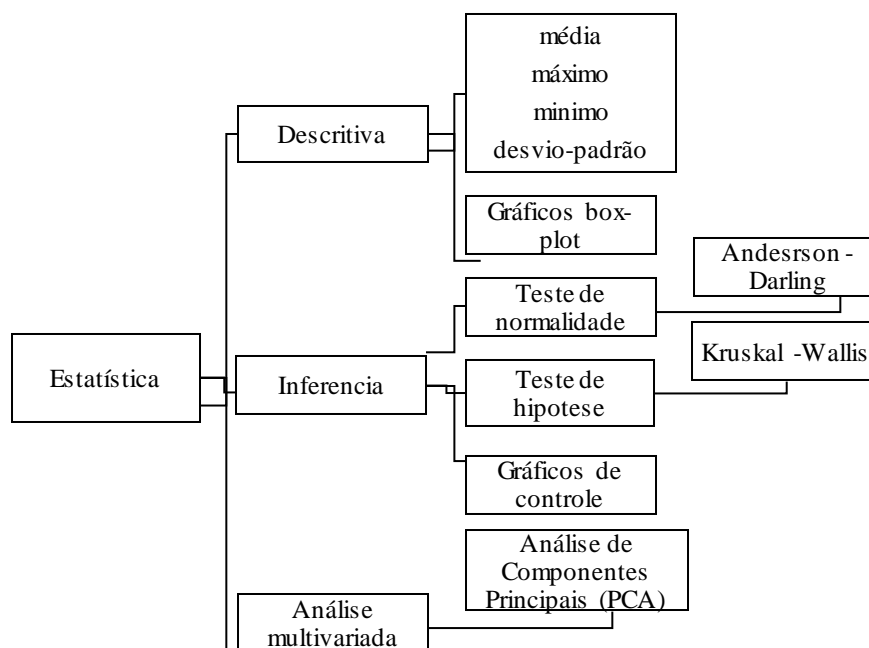
Quadro 5: variáveis físico-químicas avaliadas na água bruta e nos filtros.

| Características | Variáveis | Metodologia | Equipamento | Limite de detecção |
|---------------------|------------------------|-----------------|---|--------------------|
| Parâmetros Físicos | Cor Aparente | Colorimétrico | Policontrol aquacolor cor | 500 |
| | Turbidez | Nefelométrico | Turbidimetro AP200 | 1000 |
| Parâmetros químicos | pH | Potenciométrico | pH-metro PG 1800 Gehaka | 14 |
| | Alcalinidade total | Titulométrico | pH-metro PG 1800 Gehaka, agitador magnético e pipeta automática | - |
| | Condutividade elétrica | Potenciometria | Condutivimetro CG 1800 Gehaka | 2000 |

A análise das variáveis obedeceu aos procedimentos e as recomendações descritas no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA/AWWA/WEF, 1998) e foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Tratabilidade de Águas (LAMAG) do Grupo de Pesquisas em Gerenciamento de Águas e Reuso de Efluentes (GESA).

4.4.3 Avaliação dos resultados

Os resultados foram tratados no software Minitab 5.1, onde foi trabalhada a estatística descritiva, inferência e a análise multivariada, como exemplificado no fluxograma da Figura 22.

Figura 22: Fluxograma do tratamento estatístico dos resultados.

Os dados estudados em um nível descritivo foram apresentados em gráficos box-plot. Foram utilizados os valores de média, máximo, mínimo, desvio-padrão. Posteriormente verificou-se se as amostragens obedecem uma distribuição normal, através do teste de normalidade Anderson - Darling. Este teste foi aplicado em todos os dados e variáveis de qualidade da água dos 4 filtros estudados.

Foi aplicado o teste de hipótese Kruskal-Wallis, em todos os 4 filtros e variáveis, para verificar se os filtros apresentam diferenças ou semelhanças entre si em relação as variáveis da qualidade da água estudadas.

Quanto aos gráficos de controle foram utilizados para indicar se os filtros, em relação a qualidade da água, durante o período de monitoramento estiveram sob controle ou fora de controle.

As variáveis referentes a todos os pontos da amostragem foram quantificadas e expressadas em intervalos de confiança com um nível de significância de 95% ($\alpha = 0,05$). Por último foi aplicada a análise multivariada dos dados de qualidade da água

A análise multivariada foi realizada através da análise de componentes principais (PCA), que tem por objetivos a redução da dimensão de dados, além de melhorar a interpretação dos dados. Sendo assim, a análise das variáveis em grupos é importante por explicar a maior parte da variabilidade total. Um dos pré-requisitos para a aplicação desta análise é verificar se o número de variáveis (p) é inferior ao número de observações (n) (FRANÇA, 2009).

As PCAs são compostas por combinações lineares não correlacionadas, independentes e que possuem uma distribuição normal. A obtenção das PCA envolve a decomposição de matriz referente ao número de observações e número de variáveis (MINGOTI, 2013). Ou seja, quantidade de amostras por número de variáveis de qualidade da água utilizadas na pesquisa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico são apresentados os resultados da pesquisa em duas etapas principais: Caracterização físico-química dos carvões ativados produzidos e monitoramento da qualidade da água filtrada nos 4 filtros avaliados, que são apresentados através de Tabelas, Quadros e Figuras.

5.1 Caracterização físico-química dos carvões ativados

Os resultados da caracterização física dos carvões ativados, como teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, teor de carbono fixo, densidade aparente, e pH são apresentados na Tabela 8, e discutidos em seguida. Outros resultados da caracterização do CA, tais como; MEV, ensaios de adsorção e isothermas de adsorção, são apresentados e discutidos posteriormente.

Tabela 8: Caracterização física dos carvões ativados.

| CARVÃO ATIVADO | TEOR DE UMIDADE (%) | TEOR DE MATERIAL VOLÁTIL (%) | TEOR DE CINZAS (%) | TEOR DE CARBONO FIXO (%) | DENSIDADE (g/cm ³) | pH |
|---------------------------------------|---------------------|------------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|------|
| CA - NaOH- 1,2 mm | 5.11 | 91.52 | 5.85 | 2.63 | 0.44 | 8.62 |
| CA - NaOH- 2,0 mm | 4.04 | 92.06 | 5.95 | 1.99 | 0.43 | 8.84 |
| CA - NaOH- 2,4 - 4,8 mm | 4.62 | 91.63 | 6.08 | 2.28 | 0.42 | 8.77 |
| CA - ZnCl ₂ - 1,2 mm | 4.11 | 91.83 | 5.23 | 2.93 | 0.44 | 5.35 |
| CA - ZnCl ₂ - 2,0 mm | 4.82 | 90.79 | 5.74 | 3.46 | 0.44 | 5.36 |
| CA - ZnCl ₂ - 2,4 - 4,8 mm | 4.48 | 91.54 | 5.29 | 3.17 | 0.41 | 5.35 |

Os resultados das análises de teor de umidade dos CAs podem ser observados na Tabela 8. O CA-NaOH obteve valores de 4,04 a 5,11 %, o CA-ZnCl₂ apresentou percentual de 4,11 a 4,48 %, valores superiores ao encontrado por Sousa (2015) que obteve média de 2,10 % de teor de umidade para o CA-NaOH inteiro, Cruz Junior (2010) e Loureiro (2012) referenciados na Tabela 1, obtiveram 5,1 a 8,2 %. De acordo com ABNT – EB 2133/1991 um bom carvão ativado não pode exceder mais que 8% de umidade, neste sentido, os dois tipos de CAs produzidos apresentam-se dentro desta faixa, o que infere-se dizer que apresentam bons resultados de teores de umidade.

O TMV nos CAs produzidos foi superior a 90 %, esse resultado encontra-se um pouco abaixo dos valores encontrados por Cruz Junior (2010) para CA de açaí (94,1%), CA de casca de cupuaçu (93,2%) e CA de ouriço da castanha do Pará (96,2%), e superior ao valor encontrado por Sousa (2015) que obteve TMV médio de 37,81% para o carvão ativado de caroços de açaí. De acordo com Claudino (2003) o carvão ativado comercial

apresenta TMV de 11,05%. Sendo assim, ao comparar o TMV do CA produzido neste estudo com o CA comercial percebe-se grande diferença, estando os CA-NaOH e ZnCl₂ de caroços de açaí com TMV bastante elevado. De acordo com Loureiro (2012) valores elevados de TMV indicam valores baixos de área superficial específica, no entanto esta análise não foi realizada para os CA – NaOH e CA –ZnCl₂, não sendo possível verificar esta informação.

O teor de cinzas obtido neste estudo para os CA-NaOH e ZnCl₂ variou de 5,2 a 6,08 %, como pode ser observado na Tabela 8. Sousa (2015) encontrou valor superior ao desta pesquisa, 10,32 %, Cruz Junior (2010) encontrou valores próximos de teores de cinzas no CA (CA de caroço de açaí: 5,9%, CA da casca de cupuaçu: 6,8%), assim como Claudino (2003) que obteve teor de cinzas de 7,1% no CA comercial. O teor de cinzas no CA varia de acordo com o material precursor e, de acordo com Loureiro (2012) o teor de cinzas é um indicador da qualidade do CA e em geral o teor de cinzas nos CA comerciais é de até 15%. Altos teores de cinzas podem contaminar e influenciar o pH da água filtrada. Neste sentido, o teor de cinzas encontrado nas amostras de CA-NaOH e Ca-ZnCl₂ estão na faixa dos valores encontrados nos CAs comerciais.

Como pode ser observado na Tabela 8, todas as três granulometrias do CA-NaOH e CA-ZnCl₂ produzidos a partir de caroços de açaí apresentaram valores muito baixos, não ultrapassando 3,5 % de teor de carbono fixo. O CA de caroços de açaí produzido por Sousa (2015) apresentou valor médio de 51,8 %, muito acima do valor encontrado nesta pesquisa. Os resultados encontrados por Claudino (2003) foram superiores a 60% para CA a partir de turfa e para o CA comercial obteve valores superiores a 80%. Ao comparar os resultados desta pesquisa com os autores citados percebe-se grande diferença, estando os CAs produzidos muito abaixo dos resultados encontrados por Sousa (2015) e Claudino (2003), o que sugere que os CA- NaOH e ZnCl₂ estão empobrecidos de carbono como foi verificado na análise elementar EDS, sendo este resultado insatisfatório, pois um bom carvão ativado deve ter alto teor de carbono semelhante ao encontrado nos carvões ativados comerciais.

Os valores de densidade aparente encontrados nos CAs (CA-NaOH e CA-ZnCl₂) produzidos foram de 0,41 a 0,44 g/cm³, como pode ser observado na Tabela 8. Os valores encontrados nessa densidade pode variar de acordo com o tamanho ou forma do CA, se o CA for do tipo pulverizado ele vai ocupar um volume menor na proveta e conseqüente apresentar maior densidade. Como os carvões ativados produzidos passaram pela quebra,

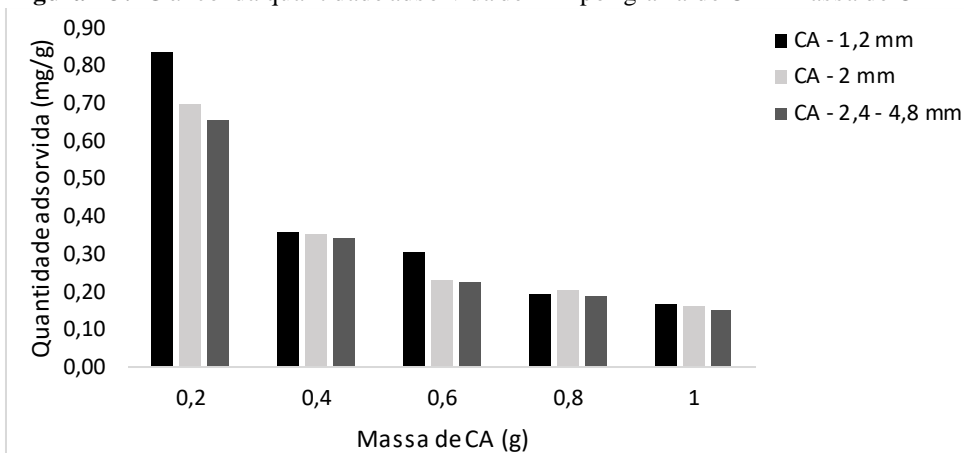
sendo obtido tamanhos de 1,0 mm a 4,8 mm foi possível realizar a compactação do material na proveta e assim obter baixa densidade aparente. Sousa (2015) obteve valor de $0,358 \text{ g/cm}^3$ para o CA de caroços de açaí, valor próximo ao encontrado neste trabalho. Ao comparar a densidade dos CA-NaOH e ZnCl₂ de caroço de açaí com os resultados expostos na Tabela 1, percebe-se que os CAs produzidos possuem densidade aparente próxima aos valores encontrados por Fernandes (2008), que foi em torno de $4,69 \text{ g/cm}^3$ para os carvões ativados do endocarpo de coco e Loureiro (2012) obteve valores de $0,52$ a $0,54 \text{ g/cm}^3$ para carvões ativados comerciais da casca de coco. Essa propriedade é usada para delimitar a massa de CA que vai compor o leito adsorativo, sendo assim a densidade do CA influencia no volume a ser ocupado no filtro, quanto menor a densidade menor é a quantidade de CA a ser utilizado.

Os valores de pH dos CA-NaOH e CA-ZnCl₂ ficaram em torno de 5,5 para os CA-ZnCl₂ e superiores a 8,5 para os CA-NaOH (Tabela 8). No CA de caroços de açaí de Sousa (2015) o pH obtido foi de 10,5, valor superior aos dois tipos de CA produzidos nesta pesquisa. Para os diversos autores referenciados na tabela 1 os valores de pH no CA variam de 6,33 a 10,22, verifica-se que os CAs produzidos (CA-ZnCl₂) apresentaram valores de pH abaixo do menor valor encontrado em outros trabalhos, enquanto que o CA-NaOH apresentaram valores dentro dos valores encontrados por Claudino (2003) e Loureiro (2012). Sousa (2015) sugere que o agente ativador usado no processo de ativação do CA pode influenciar nos resultados de pH.

Ensaio de adsorção em Azul de metileno

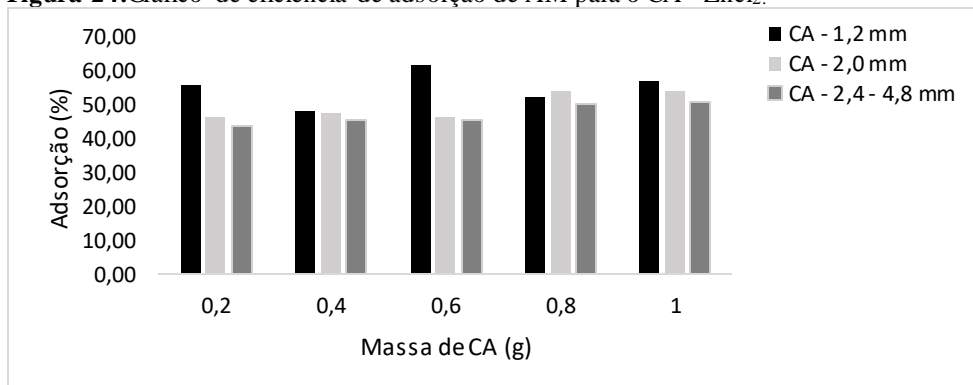
Estes ensaios foram realizados utilizando a concentração inicial de azul de metileno de (AM) 10 mg/L , na granulométrica de 1,2 mm, 2,0 mm e 2,4 - 4,8 mm e tipo de carvão ativado (CA-NaOH e CA-ZnCl₂). Os resultados estão apresentados nas Figuras 23, 24, 25 e 26.

Figura 23: Gráfico da quantidade adsorvida de AM por grama de CA x massa de CA - $ZnCl_2$.

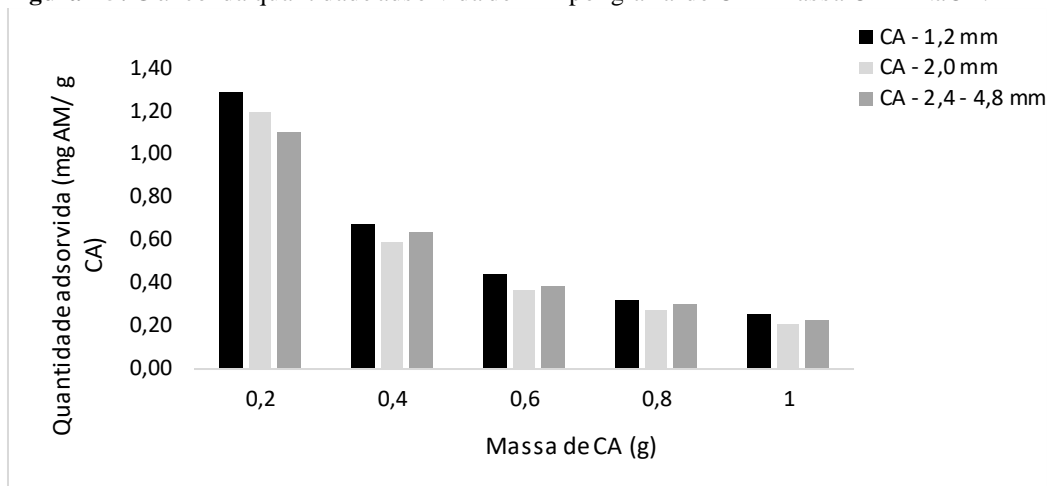


Nota-se na Figura 23 que a massa de 0,2 g de CA e granulometria 1,2 mm de carvão de $ZnCl_2$ conseguiu adsorver maior quantidade de AM, já nas outras massas (0,4, 0,6, 0,8 e 1 g) de CA, esta granulometria (1,2 mm) manteve praticamente a mesma quantidade adsorvida das outras duas granulometrias estudadas, exceto na massa de 0,6 g em que a granulometria de 1,2 mm se sobressaiu das outras.

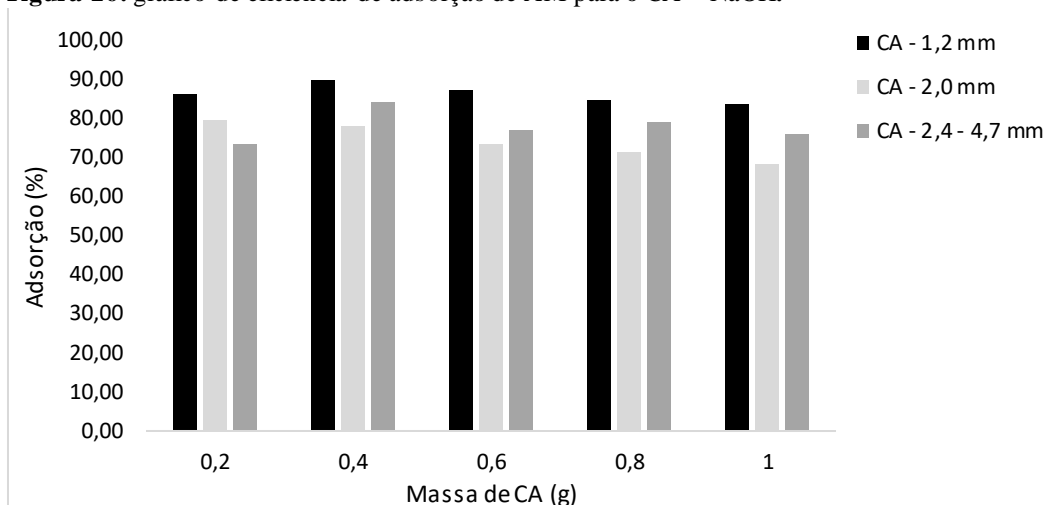
Figura 24: Gráfico de eficiência de adsorção de AM para o CA - $ZnCl_2$.



Como pode ser observado na Figura 24, os resultados da eficiência de adsorção de AM em diferentes massas de CA- $ZnCl_2$ em suas três granulometrias estudadas foram inferiores a 70%, e a granulometria que mais se sobressaiu foi a de 1,2 mm.

Figura 25: Gráfico da quantidade adsorvida de AM por grama de CA x massa CA – NaOH.

Conforme observa-se na Figura 25 no CA - NaOH a massa de 0,2 g de CA e granulometria 1,2 mm conseguiu adsorver maior quantidade de AM, nas outras massas (0,4, 0,6, 0,8 e 1 g) de CA, as granulometrias 2,0 mm e 2,4 - 4,8 mm mantiveram praticamente a mesma quantidade adsorvida de AM/g de CA. Observa-se que conforme aumenta a massa de CA a quantidade adsorvida de AM/ g de CA diminui.

Figura 26: gráfico de eficiência de adsorção de AM para o CA – NaOH.

Quanto a eficiência de adsorção na granulometria CA-1,2 mm foi obtida 90 % de adsorção, seguindo a mesma tendência em todas as massas de CA-NaOH estudadas. De um modo geral o CA-NaOH apresentou eficiência de 70 a 90 %. Nos resultados de ensaios de adsorção em AM obtidos por Niedersberg *et al* (2015), a menor granulometria estudada (> 0,5 mm) foi mais eficiente (70 %), semelhante ao valor encontrado nesta pesquisa.

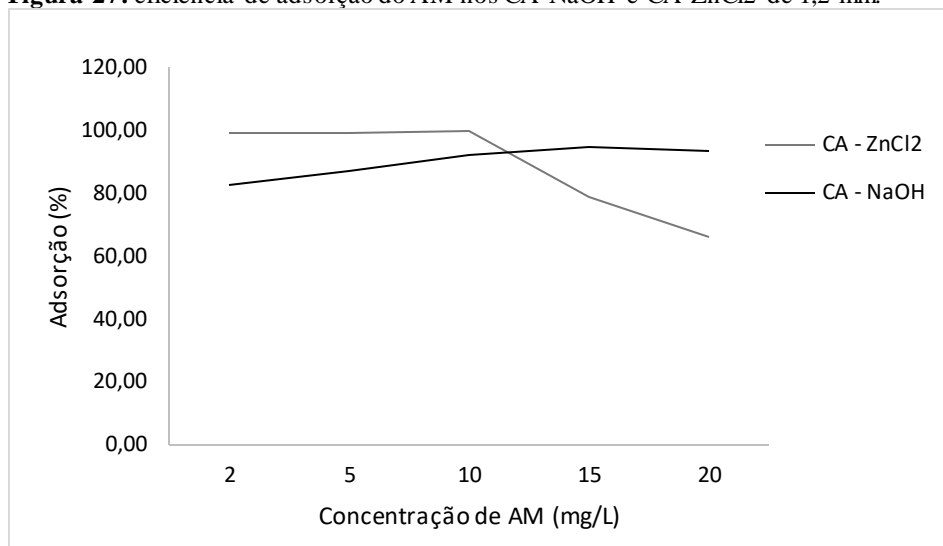
Goncalves et al (2006) obtiveram melhores resultados na adsorção de AM para o carvão ativado de erva mate na menor granulometria estudada (1,5 mm). Já para Clark

(2010) nos ensaios de adsorção para remoção de fenilalanina em carvão ativado a partir de grãos defeituosos de café, obteve os melhores resultados na granulometria de 0,50 a 0,84 mm), já em partículas menores de 0,50 mm a eficiência de remoção diminuiu.

Isotermas

Para a construção das isotermas foi selecionada a granulometria de carvão que apresentou melhores resultados de adsorção em testes realizados. Como verificado anteriormente a granulometria mais eficiente em ambos os tipos de carvão foi a de 1,2 mm, a menor granulometria estudada. Para este teste foram utilizados 0,2 g de cada tipo de CA por tempo de contato de 24 h. os resultados deste ensaio estão expostos na Figura 20.

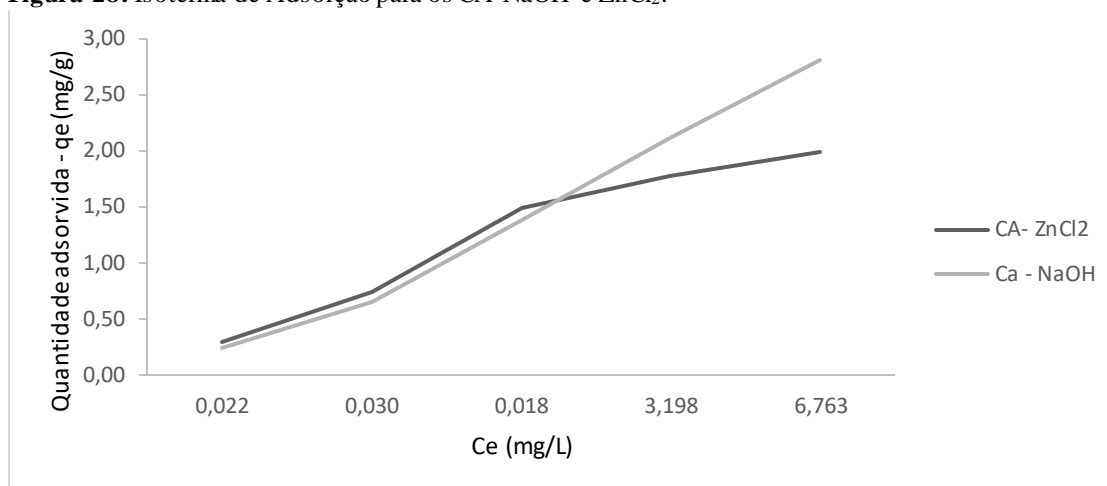
Figura 27: eficiência de adsorção do AM nos CA-NaOH e CA-ZnCl₂ de 1,2 mm.



Neste gráfico (Figura 27) verifica-se que o carvão ativado de cloreto de zinco foi praticamente 100% eficiente para a remoção de AM nas concentrações de 2 mg/L a 10 mg/L, entretanto, pouco eficiente para a adsorção das concentrações mais elevadas do corante com eficiência inferior a 70% (pode-se inferir que este tipo de carvão possui maior quantidade de micro poros, sendo logo saturados).

Através dos resultados dos ensaios de adsorção com diferentes concentrações de corante azul de metileno (2, 5, 10, 15 e 20 mg/L), após 24 h de contato, foi possível construir as curvas ou isotermas de adsorção para os dois tipos de carvões ativados, como pode ser observado na Figura 28.

Figura 28: Isoterma de Adsorção para os CA-NaOH e ZnCl₂.



Ao analisar a Figura 28 observa-se que a quantidade máxima adsorvida foi de aproximadamente 3 mg/g, pelo CA-NaOH, enquanto que o CA-ZnCl₂ conseguiu adsorver 2 mg/g, o que relaciona a quantidade de AM adsorvido por grama de carvão ativado.

Brum et al (2008) realizaram ensaios de adsorção para construções de isotermas utilizando as concentrações de AM de 10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg/L, como resultado obteve qe máxima de 188,7 mg/g para o carvão ativado a partir de resíduos do beneficiamento de café. Goncalves et al (2006) também obtiveram qe elevado para os carvões ativados de erva mate com granulometria 1,5 mm (quantidade adsorvida de 230 mg/g). Ao comparar as qe dos CA-NaOH e CA-ZnCl₂ com os dois autores citados anteriormente, percebe-se que as quantidades adsorvidas foram muito baixas em relação a esses trabalhos. No entanto, essa diferença de valores pode ser justificada pela diferença nas concentrações de AM utilizada na construção das isotermas.

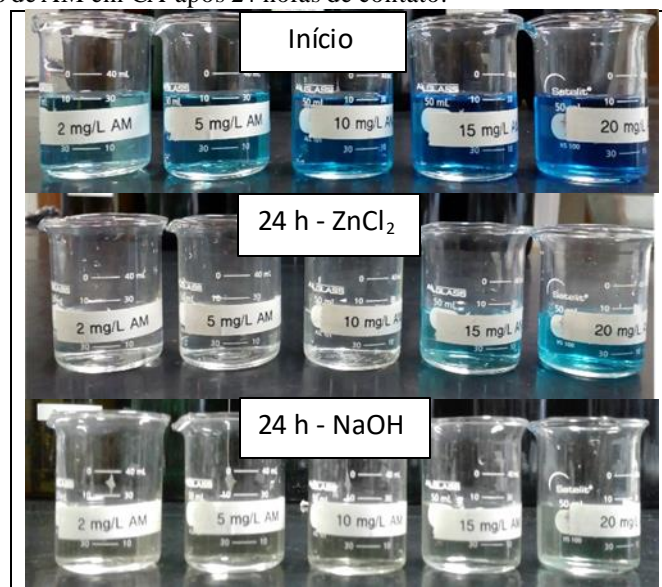
Infere-se que neste trabalho não ocorreu a saturação dos carvões, pois a relação máxima entre o corante AM e os carvões ativados foram de 2 e 3 mg/g enquanto foram observados trabalhos com maiores relações 188,7 mg/g (Brum et al, 2008), 230 mg/g (Gonçalves et al, 2006) ou mais.

Na tabela 5 é possível observar que os carvões ativados a partir de caroços de açaí apresentaram eficiência de remoção superior a encontrada por Niedersberg *et al* (2015), para a adsorção de AM até 10 mg/L, para as concentrações de 15 e 20 mg/L esta eficiência decresceu consideravelmente em relação à pesquisa citada.

Tabela 9: comparação entre os carvões ativados com $ZnCl_2$ de caroços de açaí e casca do tungue.

| CA - $ZnCl_2$ caroços de açaí 1,2 mm (0,2 g) | | | | | Niedersberg <i>et al</i> (2015) casca Tungue (0,03 g) | |
|--|---------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---------------------------|---|---------------------------|
| Concentração inicial (mg/L) | Concentração final (mg/L) | Concentração adsorvida (mg/L) | Quantidade adsorvida - qe (mg/g) | Eficiência de remoção (%) | Quantidade adsorvida - qe (mg/g) | Eficiência de remoção (%) |
| 2 | 0,022 | 2,00 | 0,30 | 98,90 | 1,78 | 89,35 |
| 5 | 0,030 | 5,00 | 0,75 | 99,40 | 4,78 | 95,61 |
| 10 | 0,018 | 10,00 | 1,50 | 99,82 | 9,78 | 97,77 |
| 15 | 3,198 | 11,80 | 1,77 | 78,68 | 14,65 | 97,68 |
| 20 | 6,763 | 13,24 | 1,99 | 66,18 | 19,56 | 97,82 |

Ao analisar essas curvas é possível inferir que a isoterma formada pela adsorção com o CA- $ZnCl_2$ pode ser classificada como tipo I. Já a isoterma do CA NaOH denominada tipo II ou III. Baseando na classificação imposta pela IUPAC (1994) citada por Clark, 2010. Na isoterma tipo I o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorvato (AM), o tipo II representa adsorvente não poroso ou de poros relativamente grandes. Na Figura 29, pode ser observado as concentrações iniciais e finais após 24 horas de contato com o CA variando a concentração de AM.

Figura 29: Adsorção de AM em CA após 24 horas de contato.

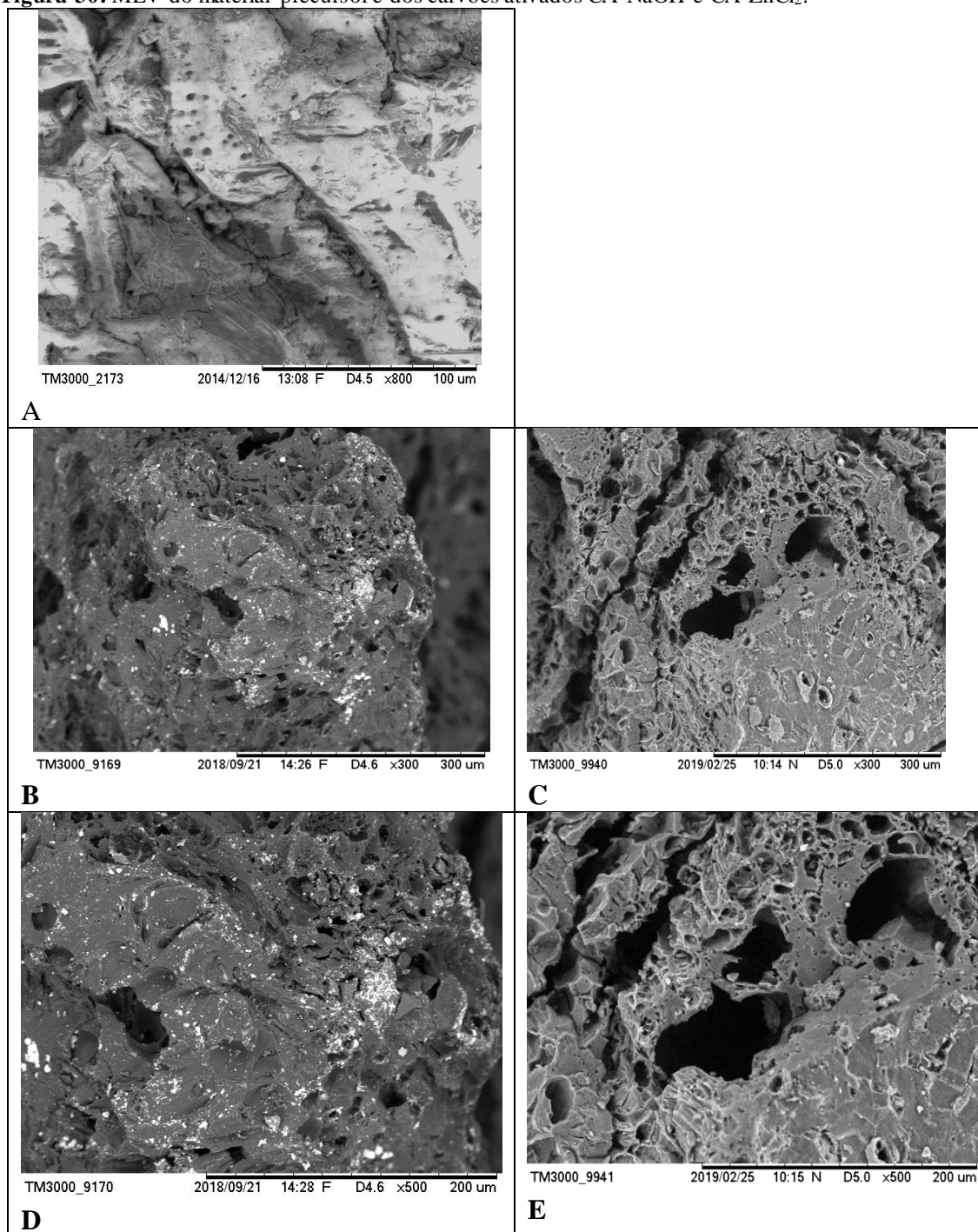
Niedersberg (2012) em sua pesquisa encontrou isoterma do tipo II ou III, semelhante ao resultado encontrado nesta pesquisa. Esse tipo de isoterma indica a presença de uma grande faixa de tamanho de poros, onde a adsorção ocorre,

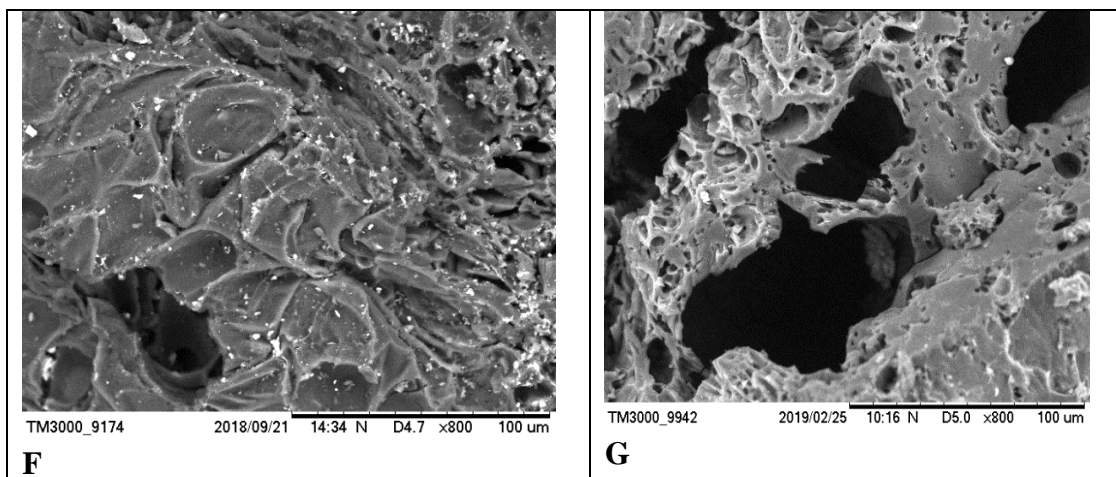
provavelmente, em mais de uma camada, podendo ser mais bem definida pelo modelo de equação de Freundlich ou BET.

Microscopia Eletrônica de Varredura –MEV

As Micrografias para o caroço de açaí in natura, CA de $ZnCl_2$ e o CA de NaOH são observados na Figura 30.

Figura 30: MEV do material precursor dos carvões ativados CA-NaOH e CA- $ZnCl_2$.





Legenda: A – carvão de açaí in natura (aumentado 800 vezes), B – CA-ZnCl₂ (aumentado 300 vezes), C- CA-NaOH (aumentado 300 vezes), D - CA-ZnCl₂ (aumentado 500 vezes), E - CA-NaOH (aumentado 500 vezes), F- CA-ZnCl₂ (aumentado 800 vezes) e G - CA-NaOH (aumentado 800 vezes).

Ao observar a Figura 30 item (a), referente a análise microscópica do material precursor in natura, este, m ZnCl₂ e NaOH, verificou-se (B, C, D, E, F e G) modificações na estrutura porosa apresenta estrutura porosa compacta quase imperceptível a observação de poros, enquanto que, após o processo de ativação cocom o surgimento de cavidades porosas com tamanho variado.

Ao comparar as imagens dos CA-NaOH e ZnCl₂ aumentados de 300 a 800 vezes, observa-se que os poros do CA-ZnCl₂ são menores em comparação ao CA- NaOH, pois possui grandes cavidades porosas.

De acordo com Claudino (2003) os poros podem ser classificados em poros de transporte, poro fechado, poro aberto e poro tipo gaiola. Em ambos os carvoes ativados foram observados diferentes tipos de poros, porém, o CA-NaOH apresenta poros de maior tamanho.

Espectroscopia por energia dispersiva - EDS

Como pode ser observado na Figura 31 o resultado da análise EDS indicou a presença de 7 elementos no CA- NaOH e 4 elementos para o CA ZnCl₂. Na tabela 10, pode ser observado o percentual de cada elemento no carvão. O oxigênio em ambos os carvões ativados apresentou maiores percentuais, o segundo elemento em maior quantidade foi o Ca (CA-NaOH), e Cl (CA-ZnCl₂), é importante ressaltar que estes

elementos são constituintes das substâncias utilizadas no processo de ativação dos carvões.

Figura 31: gráficos dos elementos presentes nos carvões ativados de NaOH e ZnCl₂.

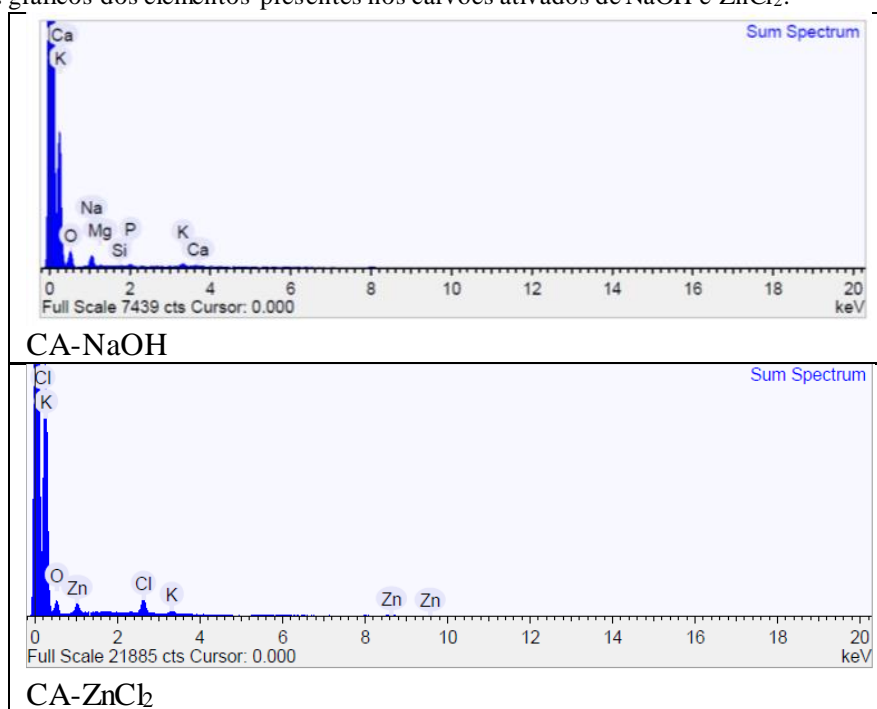


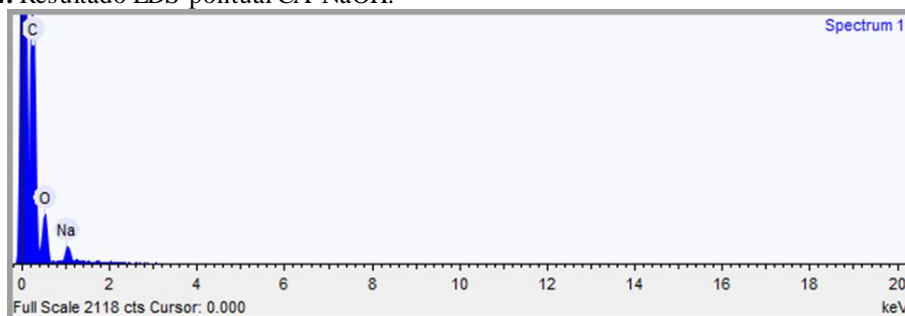
Tabela 10: Resultado geral EDS nos carvões ativados de NaOH e ZnCl₂.

| CA – NaOH | | CA - ZnCl ₂ | |
|---------------|--------|------------------------|--------|
| Elemento | Peso % | Elemento | Peso % |
| Oxigênio (O) | 62.672 | Oxigênio (O) | 70.695 |
| Sódio (Na) | 24.049 | Cloro (Cl) | 16.149 |
| Magnésio (Mg) | 2.476 | Potássio (K) | 5.260 |
| Silício (Si) | 1.344 | Zinco (Zn) | 7.896 |
| Fósforo (P) | 3.101 | | |
| Potássio (K) | 4.167 | | |
| Cálcio (Ca) | 2.191 | | |

Ao analisar os elementos presentes nos carvões percebe-se que em nenhum dos dois tipos de CA o elemento Carbono surgiu, em relação a visualização geral das imagens denominado Sum Spectrum. Entretanto, ao realizar análises pontuais o Carbono apareceu em um percentual de 62% no CA-NaOH (ver tabela 11 e Figura 32), enquanto que para o CA-ZnCl₂ não foi verificada a presença deste elemento em nenhuma análise pontual.

Tabela 11: Resultado EDS pontual (CA-NaOH).

| Elemento | Peso % |
|--------------|--------|
| Carbono (C) | 62.128 |
| Oxigênio (O) | 35.696 |
| Sódio (Na) | 2.175 |

Figura 32: Resultado EDS pontual CA-NaOH.

De um modo geral, os dois tipos de carvões ativados produzidos apresentaram-se empobrecidos, devido a falta do elemento Carbono.

5.2 Monitoramento dos filtros e avaliação da qualidade da água filtrada

Os resultados das análises das variáveis cor aparente, turbidez, alcalinidade, pH e condutividade, foram comparadas em cada um dos 4 filtros estudados. Além, de fazer-se a comparação com a água bruta e com a Portaria 05/2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017). É importante ressaltar que a água bruta utilizada no monitoramento não passou por nenhum tratamento prévio.

Para a avaliação da qualidade da água do sistema, os filtros foram operados durante 21 dias úteis, com 5 coletas diárias em cada filtro, com intervalo entre coletas de 2 horas, com taxa de filtração de 20,4 m³/m².d. Nesse monitoramento, foram realizadas 105 determinações de análises físico – químicas para cada variável estudada.

Inicialmente foi realizado o teste de normalidade Anderson – Darling, para verificar se os dados seguem uma distribuição normal. Onde constatou-se que as variáveis cor aparente, turbidez e pH do Filtro 1 confirmaram H₀ (hipótese nula), ou seja, seguem distribuição normal, por apresentarem P-valor acima de 0,05. No filtro 2 apenas turbidez e pH confirmaram H₀. Enquanto nos filtros 3 e 4 todas as variáveis avaliadas rejeitaram H₀ (hipótese nula) e confirmaram H₁ (hipótese alternativa), ou seja, os dados não seguem uma distribuição normal, são portanto não - paramétricos.

Foi aplicado o teste de Kruskal Wallis para verificar se os filtros são iguais. Se H_0 for menor ou igual ao nível de significância (0,05) a hipótese nula é rejeitada e conclui-se que nem todas as medianas são iguais. Se o valor-p for maior que o nível de significância não há provas suficientes para rejeitar a hipótese nula de que as medianas das populações são todos iguais.

Na Tabela 12 estão expostos os resultados da qualidade da água bruta (AB) na entrada dos filtros e a avaliação da qualidade da água filtrada para variáveis analisadas na saída de cada filtro.

Tabela 12: Estatística descritiva da qualidade da água bruta e filtradas.

| AB | Cor Aparente (uC) | Turbidez | pH | Alcalinidade total (mg/ L CaCO ₃) | Condutividade elétrica (μS/cm) |
|----------------------------------|-------------------------|-------------|------------|---|-----------------------------------|
| N | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Máximo | 148,8 | 53,4 | 7,2 | 16,3 | 19,84 |
| Média | 139,8 | 44,7 | 7,0 | 15,5 | 19,3 |
| Mínimo | 130,6 | 38,5 | 6,9 | 14,4 | 18,5 |
| Filtro 1 (ZnCl ₂) | Cor Aparente (uC) | Turbidez | pH | Alcalinidade total (mg/ L CaCO ₃) | Condutividade elétrica (μS/cm) |
| N | 105,0 | 105,0 | 105,0 | 105,0 | 105,0 |
| Máximo | 204,0 | 38,5 | 6,9 | 141,9 | 1214,0 |
| Média | 84,0 | 18,5 | 5,9 | 47,0 | 144,0 |
| Mínimo | 12,8 | 2,2 | 5,1 | 7,5 | 57,0 |
| DP | 32,9 | 7,2 | 0,3 | 32,1 | 148,9 |
| CV | 39,2 | 39,0 | 4,8 | 68,3 | 103,4 |
| Filtro 2 (ZnCl ₂) | Cor Aparente (uC) | Turbidez | pH | Alcalinidade total (mg/ L CaCO ₃) | Condutividade elétrica (μS/cm) |
| N | 105,0 | 105,0 | 105,0 | 105,0 | 105,0 |
| Máximo | 204,8 | 61,0 | 6,8 | 187,5 | 560,0 |
| Média | 90,8 | 19,0 | 6,0 | 54,7 | 102,1 |
| Mínimo | 23,0 | 3,6 | 5,5 | 8,1 | 35,7 |
| DP | 28,4 | 7,7 | 0,2 | 38,6 | 78,4 |
| CV | 31,2 | 40,6 | 3,9 | 70,6 | 76,8 |
| Filtro 3 (NaOH) | Cor Aparente (uC) | Turbidez | pH | Alcalinidade total (mg/ L CaCO ₃) | Condutividade elétrica (μS/cm) |
| N | 105,0 | 105,0 | 105,0 | 105,0 | 105,0 |
| Máximo | 856,3 | 53,0 | 9,9 | 1321,9 | 959,0 |
| Média | 269,6 | 32,6 | 9,3 | 217,4 | 100,5 |
| Mínimo | 114,2 | 9,5 | 7,7 | 28,1 | 49,8 |
| DP | 135,1 | 8,5 | 0,4 | 202,7 | 102,4 |
| CV | 50,1 | 26,0 | 4,3 | 93,2 | 102,0 |

| Filtro 4 (NaOH) | Cor Aparente (uC) | Turbidez | pH | Alcalinidade total (mg/ L CaCO ₃) | Condutividade elétrica (μS/cm) |
|-----------------|-------------------|-------------|------------|---|--------------------------------|
| N | 105,0 | 105,0 | 105,0 | 105,0 | 105,0 |
| Máximo | 935,1 | 53,4 | 9,9 | 1613,1 | 931,0 |
| Média | 252,9 | 29,8 | 9,3 | 237,1 | 111,5 |
| Mínimo | 102,0 | 11,5 | 8,2 | 31,3 | 44,2 |
| DP | 135,8 | 7,3 | 0,3 | 239,2 | 107,2 |
| CV | 53,7 | 24,7 | 3,3 | 100,9 | 96,2 |

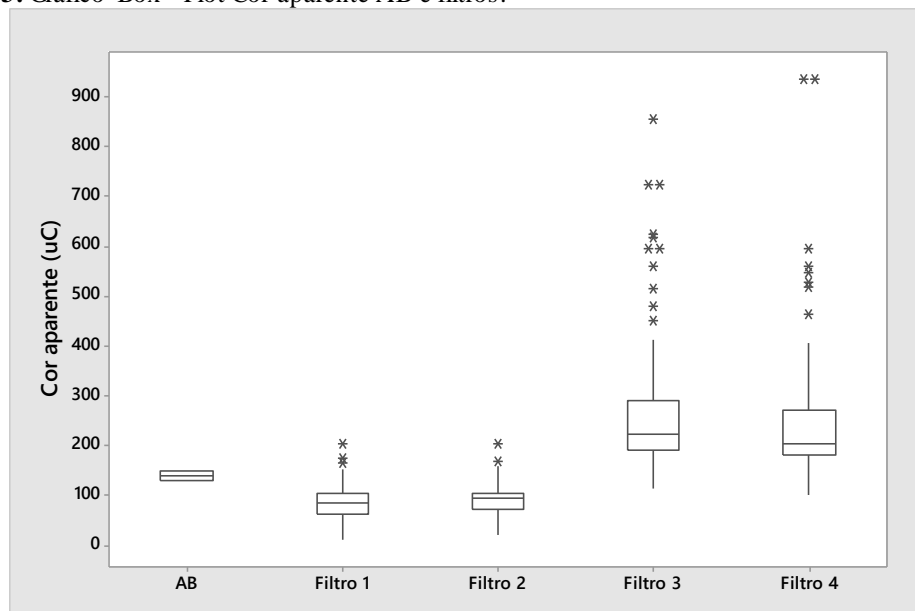
De acordo com a Tabela 12 a média da cor aparente encontrada no filtro 1 está compreendida em 84,0 uC, no filtro 2 a média ficou em 90,8 uC, já nos filtros 3 e 4 obteve-se 269,6 uC e 252,9 uC. Comparando esses valores médios com a água bruta na entrada dos filtros que foi de 139,8 uC os filtros 1 e 2 conseguiram remover 43,6 % e 39 %, já os filtros 3 e 4 apresentaram acréscimo de 92,8 % e 80,9 %, de acordo com a Portaria N^o 5 (BRASIL, 2017), nenhum dos 4 filtros atendem ao limite de 15 uC.

Nascimento et al (2012) obtiveram redução de 50 % de cor para filtro lento de areia, sendo assim, o filtro 1 foi o que mais se aproximou do percentual de redução do autor citado. Fernandes (2010) obteve eficiência de 88 % na remoção da cor aparente da água de manancial superficial em ensaios com CA do endocarpo de coco. Já na pesquisa de Pacheco (2017) sobre o CA de caroços de açaí ativados com NaOH, utilizando como material filtrante no tratamento de água da chuva, que produziu filtro misto (CA+areia) e filtro apenas com CA de NaOH, ambos os filtros não foram eficientes para remoção desta variável, pois, houve acréscimo de 67,3 % (filtro apenas de CA) e 54,5 % (filtro misto), assim como no trabalho de Sousa (2015), que obteve aumento de 86 % de cor aparente na qualidade da água filtrada, utilizando CA NaOH de caroços de açaí como material filtrante. Ao comparar os resultados dos filtros 3 e 4 com os resultados de Pacheco (2017) e Sousa (2015), percebe-se a mesma tendência do CA produzido com NaOH de agregar cor aparente na água filtrada.

Como pode ser observado na Figura 33, os resultados da variável cor aparente na saída dos filtros apresentaram resultados semelhantes entre filtros com o mesmo tipo de CA, entretanto estatisticamente através do teste de hipótese de Kruskal-Wallis (KW) verificou que a H₀ foi rejeitada (p-valor = 0,00), ou seja, as medianas dos 4 filtros são diferentes. No filtro 1 50% dos valores encontram-se entre 63,3 e 104,1, no filtro 2 estes valores variam de 71,5 uC a 106,4 uC, nos filtros 3 e 4 este percentual compreende valores de 192,7 uC a 291,2 uC e 180,7 uC a 271,5 uC, respectivamente. Ambos os filtros

apresentaram outliers (pontos fora do padrão, valores que se distanciam da maioria dos dados), os filtros 1 e 2 apresentaram 2 outliers, enquanto os filtros 3 e 4 apresentaram 8 e 5 outliers, respectivamente.

Figura 33: Gráfico Box –Plot Cor aparente AB e filtros.



A turbidez média encontrada nos filtros foi de 18,5 uT, 19,0 uT, 32,6 uT e 29,8 uT, respectivamente para os 4 filtros. A turbidez média da água bruta de entrada foi de 44,7 uT, deste modo, todos os filtros obtiveram valores de saída menores do que da entrada, porém, não atendem ao limite de 5 uT da Portaria N^o 5 (BRASIL, 2017).

O Filtro 1 removeu 56,3 % da turbidez inicial da água, o filtro 2 apresentou 55 % de remoção de turbidez, enquanto os filtros 3 e 4 não foram tão eficientes, pois obtiveram 22,9 % e 29,5 % de remoção, respectivamente. No trabalho desenvolvido por Nascimento et al (2012) foi verificada redução da turbidez da água 90 % para filtro lento domiciliar com leito filtrante de areia. Silva (2015) produziu carvão ativado de ZnCl₂ a partir de resíduos de coco, acerola e caju, realizou ensaios em jar-test com água superficial obteve remoção de turbidez de 97 % para o CA de resíduos de coco e caju, assim como Fernandes (2010) que obteve eficiência de 18,3 % na remoção turbidez empregando o mesmo tipo de água.

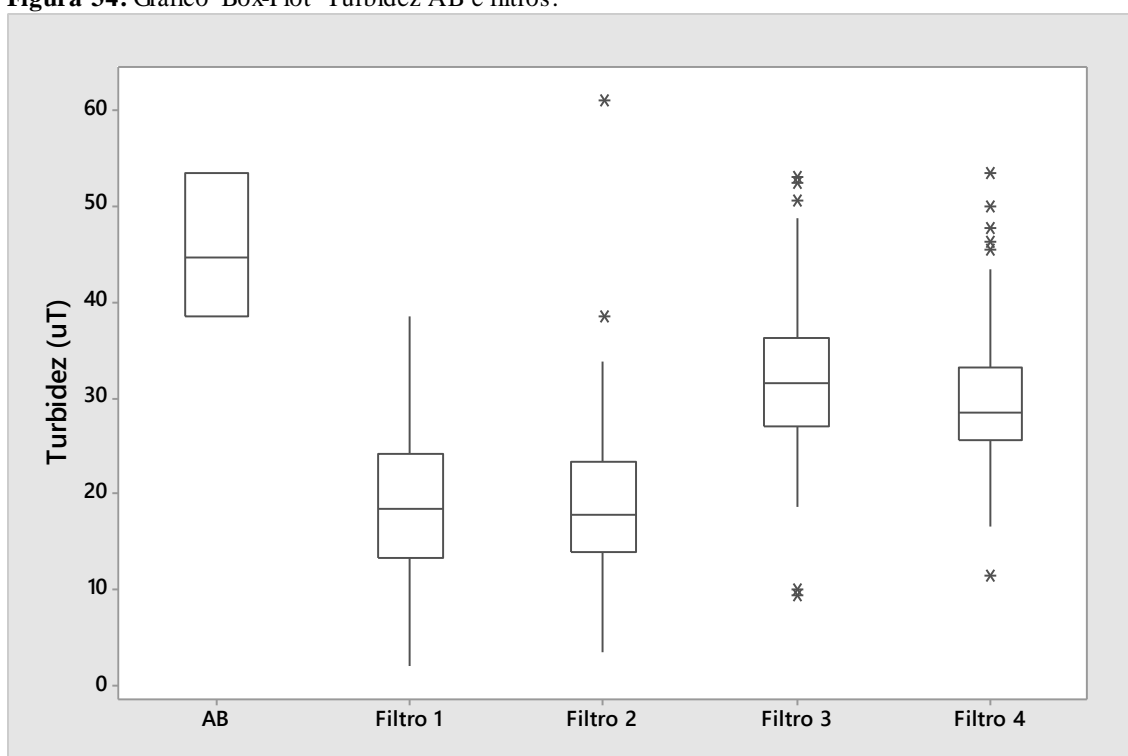
Pacheco (2017) no entanto, realizou pesquisa sobre o CA de caroços de açaí ativado com NaOH, utilizando como material filtrante no tratamento de água da chuva, produziu filtro misto (CA+areia) e filtro apenas com CA de NaOH, obteve aumento na turbidez de 22,2 % e 11,1 %, respectivamente. Assim como Sousa (2015), que empregou

CA de NaOH de caroços de açaí no tratamento de água da chuva e teve como resultado acréscimo de 28,6 % na turbidez da água filtrada.

Nesta variável o teste de hipótese de KW também rejeitou H_0 (p-valor=0,00), concluindo que os filtros são estatisticamente diferentes.

De acordo com a Figura 34 no Filtro 1 50 % dos dados estão entre 13,3 uT e 24,2 uT, no filtro 2 variam de 14,0 uT a 23,4 uT, nos filtros 3 este percentual foi composto por valores de 27,05 uT e 36,3 uT no filtro 4 variou de 25,6 uT e 33,2 uT. Para esta variável o filtro 1 não apresentou outliers, já os outros filtros apresentaram respectivamente, 2, 3 e 5 pontos diferentes da maioria dos dados.

Figura 34: Gráfico Box-Plot Turbidez AB e filtros.



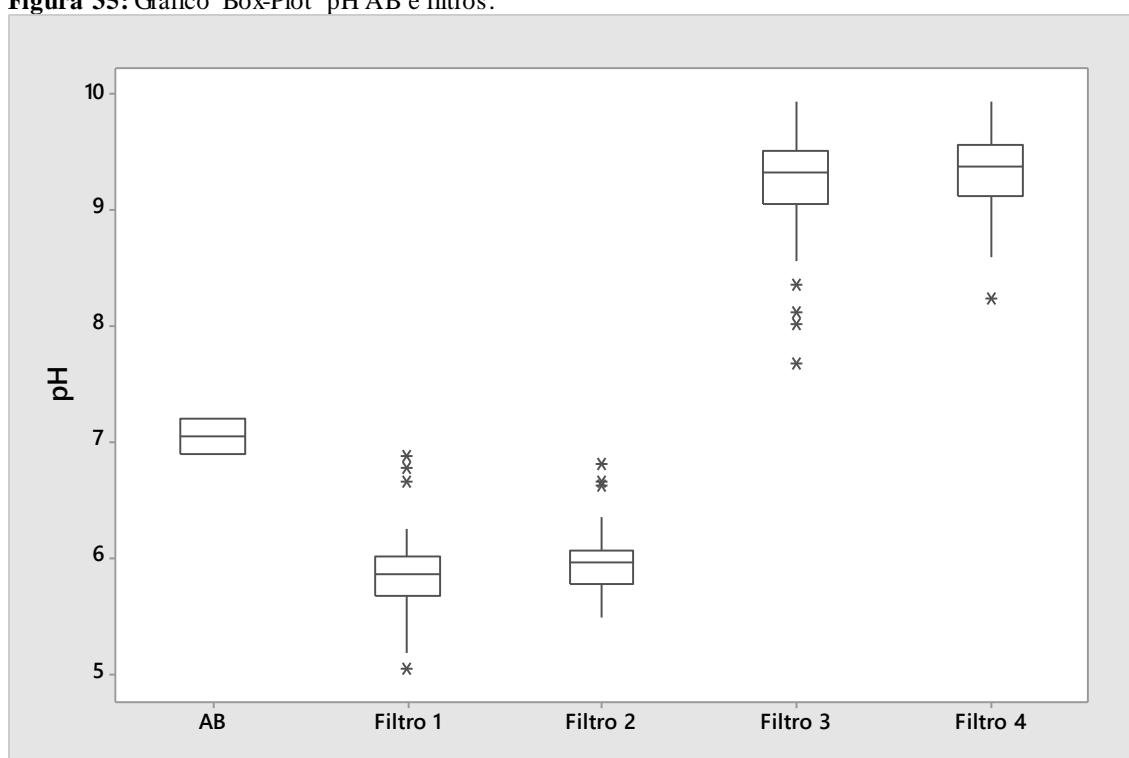
Os valores médios de pH obtidos após a filtração da água bruta, para o Filtro 1 foi de 5,9 e para o filtro 2 de 6,0, enquanto que para os filtros 3 e 4 a média foi de 9,3. O pH inicial da água superficial foi de 7,0. Ao comparar os resultados dos filtros pode-se inferir que as substâncias químicas utilizadas no processo de ativação dos caroços de açaí, acidificaram e alcalinizaram a água filtrada, todavia, tanto a água bruta quanto a água filtrada apresentou valores dentro da faixa de pH estabelecido pela Portaria N^o 5 (BRASIL, 2017) de 6,0 a 9,5.

De acordo com silva (2015) a água ficou levemente alcalina após contato com o CA (ativado com $ZnCl_2$), assim como o CA do endocarpo de coco (ativado com vapor de água) produzido por Fernandes (2010) que aumentou o pH da água em 10 %, passando de 7,63 para 8,40. Pacheco (2017) e Sousa (2015) também observaram aumento no pH da água na saída dos filtros. Diante dos resultados de pH encontrados por diversos autores, pode-se concluir que o aumento do pH após a filtração está relacionado com o contato da água com o CA.

Quanto ao gráfico Box – Plot desta variável (Figura 35), 50 % dos dados do filtro 1 estão entre 5,7 e 6, filtro 2 este percentual está em 5,8 e 6,0, para os filtros 3 e 4 estes dados estão entre 9,0 e 9,5. Apesar de observar graficamente que os filtros com o mesmo tipo de carvão ativado apresentaram resultados semelhantes, não implica dizer que os mesmos são iguais. Através do teste de KW rejeitou-se a hipótese nula de que ao menos um dos filtros possuem medianas iguais para a variável pH, confirmando a hipótese de que estatisticamente todos os filtros são diferentes em relação a qualidade da água avaliada.

Assim como nas outras variáveis, existem outliers.

Figura 35: Gráfico Box-Plot pH AB e filtros.



A variável alcalinidade não é um parâmetro de potabilidade, no entanto, valores elevados de alcalinidade conferem um gosto amargo na água. Essa variável está

diretamente ligada ao pH, pois, pode indicar a presença de hidróxidos e carbonatos (valores mais elevados de pH), carbonatos e bicarbonatos (pH entre 8,3 e 9,4), apenas bicarbonato (pH entre 4,4 e 8,3). De acordo com Moraes (2008), a maioria das águas naturais apresentam valores de alcalinidade na faixa de 30 a 500 mg/L de CaCO_3 .

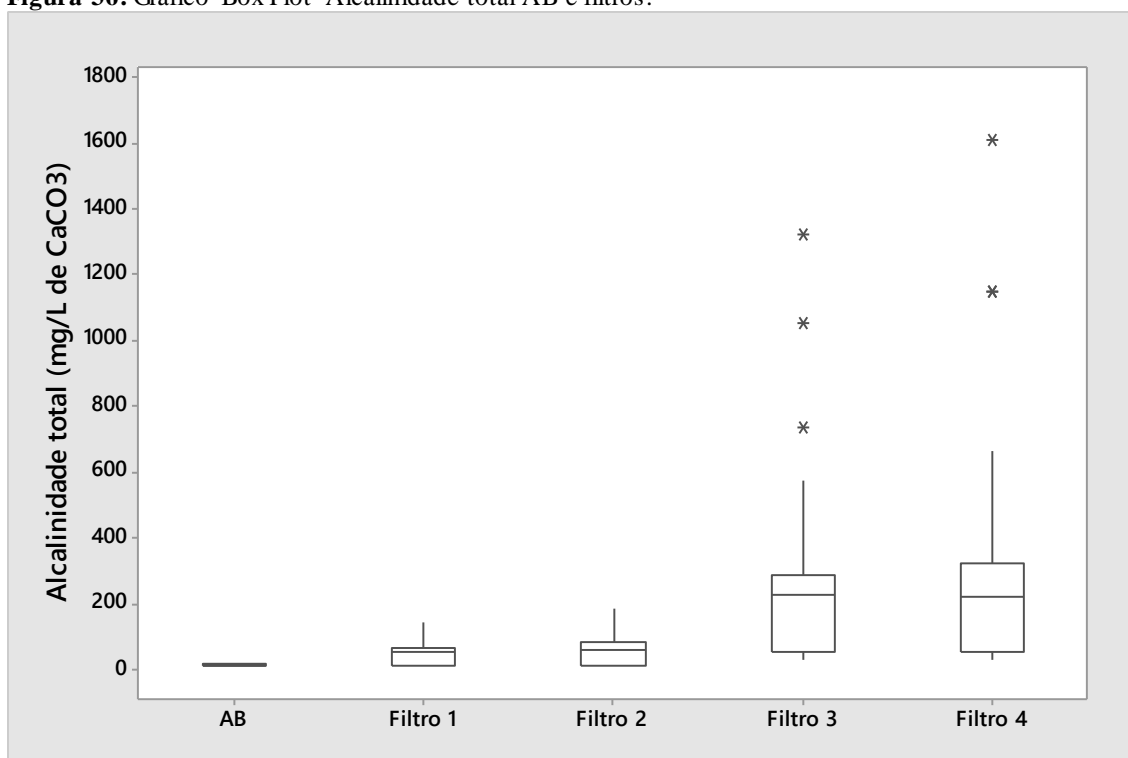
A alcalinidade encontrada na água de entrada dos filtros foi de 15,5 mg/L de CaCO_3 , como pode ser observado na Figura 36 a maioria dos dados de alcalinidade do efluente dos 4 filtros apresentaram valores superiores ao da água bruta, apresentando um aumento de 203%, 248 %, 1300 % e 1429 %, para os 4 filtros respectivamente.

Na pesquisa de Pacheco (2017), após a passagem de água nos filtros houve aumento da alcalinidade total, tanto para o filtro de areia + CA como para o filtro de CA este aumento foi de 35,7 %, assim como Sousa (2015) que observou acréscimo de 17,5 % nesta variável. Ao comparar os resultados destes dois autores com o resultado dos quatro filtros avaliados, nota-se que estes filtros apresentaram valores acima dos percentuais encontrados por ambos autores citados.

Quanto ao teste de hipótese de KW, nesta variável a hipótese nula também foi rejeitada (p-valor= 0,00), ou seja os 4 filtros são estatisticamente diferentes em relação a variável alcalinidade total.

Nos filtros foram obtidas alcalinidades variando de 12,5 mg/L de CaCO_3 a 68,1 mg/L de CaCO_3 (filtro 1), 13,4 mg/L de CaCO_3 a 87,2 mg/L de CaCO_3 (Filtro 2), 56,2 mg/L de CaCO_3 a 288,8 mg/L de CaCO_3 (Filtro 3) e 56,9 mg/L de CaCO_3 a 321,7 mg/L de CaCO_3 (Filtro 4). Nos filtros 1 e 2 não verificou-se outliers, porém nos outros 2 filtros observou-se 5 pontos se distanciam da maioria dos dados.

Figura 36: Gráfico Box-Plot Alcalinidade total AB e filtros.



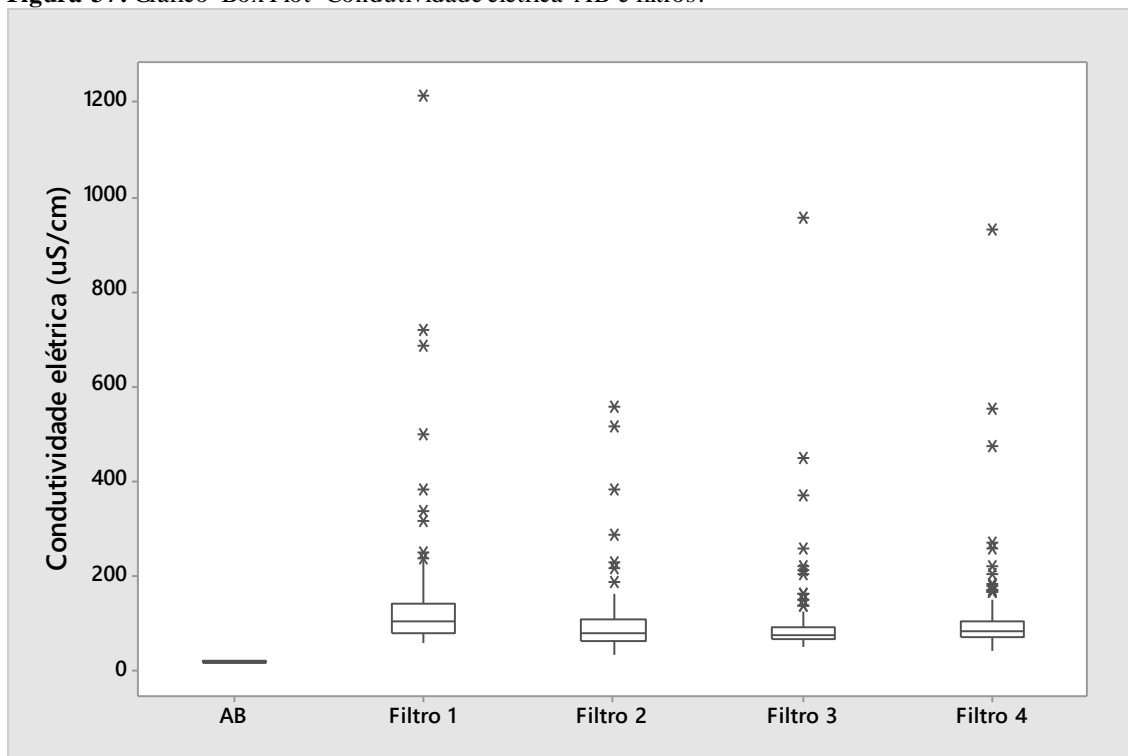
A condutividade encontrada na água bruta foi de 19,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, enquanto que a média do efluente dos filtros foi superior a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, representando acréscimo de íons de 646 %, 427 %, 420 % e 477 %, para cada filtro respectivamente.

O CA de Silva (2015) obteve eficiência de 10 % para esta variável, já os carvões ativados de Pacheco (2017) e Sousa (2015) não apresentaram eficiência para a remoção de íons na água. Pacheco (2017) observou aumento de 130 % no filtro misto e acréscimo de 145 % no filtro de CA, e relaciona este aumento de condutividade na água com a dissolução de sais presente nas camadas suporte e filtrante. Sousa (2015) também notou aumento do valor desta variável em seu experimento com CA, correspondendo ao acréscimo de 169 % de íons na água filtrada.

Com estes resultados pode se inferir que os filtros não foram eficientes para esta variável, pois, adicionaram íons na água filtrada. No gráfico da Figura 37 estão expostos os resultados desta variável, onde percebe-se que ambos os filtros obtiveram 50 % dos dados variando de 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 140 $\mu\text{S}/\text{cm}$, além de grande quantidade de outliers.

Assim como nas outras variáveis avaliadas o teste de kruskal wallis rejeitou a hipótese nula, e aceitou a hipótese alternativa de que a mediana dos filtros são diferentes. Conclui-se então que todos os filtros são diferentes um do outro em relação as variáveis de qualidade da água utilizadas no teste.

Figura 37: Gráfico Box-Plot Condutividade elétrica AB e filtros.



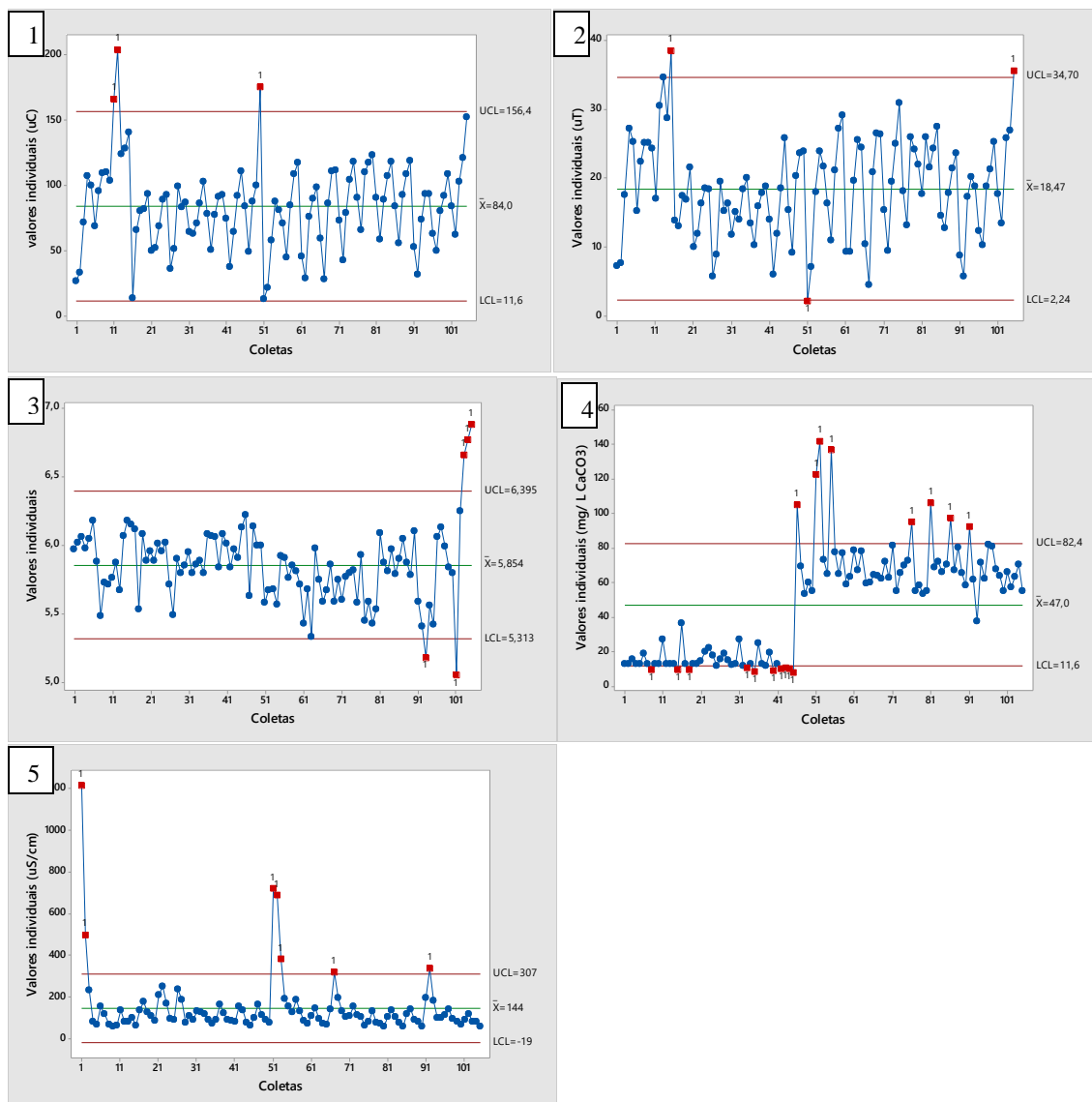
5.2.1 Análise temporal da qualidade da água filtrada

A análise do comportamento dos filtros foi realizada através da confecção de gráficos de controle que relacionam os valores individuais (ao longo do tempo de monitoramento) das variáveis com cada dia de coleta de água nos filtros, num total de 105 coletas. São usados para rastrear o nível do processo e para detectar a presença de causas especiais que podem ter interferido na qualidade da água, através da verificação de pontos fora dos limites superior (LS) e inferior (LI) (linhas em vermelho) de controle presente nos gráficos. Os pontos que estiverem fora destes limites podem ser melhor investigados por mostrar exatamente em que dia ou coleta ocorreu essa alteração no monitoramento.

Através desta análise percebe-se que os filtros 1 e 2 foram os que apresentaram maior tendência de estarem sob controle, pois verificou-se menos pontos acima e abaixo dos limites de controle nas variáveis estudadas.

De acordo com a Figura 38, que expõe os resultados de gráficos de controle para o filtro 1, observa-se no decorrer do monitoramento que as variáveis cor aparente, pH e turbidez apresentaram-se dentro do limite de amplitude (limite inferior e limite superior de controle) com apenas 3 pontos a cima do LS para a cor aparente, turbidez com dois pontos acima do LS e um ponto abaixo do LI, pH apresentou 3 pontos acima do LS e 2 abaixo do LI a alcalinidade total e condutividade elétrica foram as variáveis que mais apresentaram dados fora desses limites, alcalinidade mostrou 8 dados acima do LS e 9 abaixo do LI, condutividade elétrica exibiu 8 dados acima do LS.

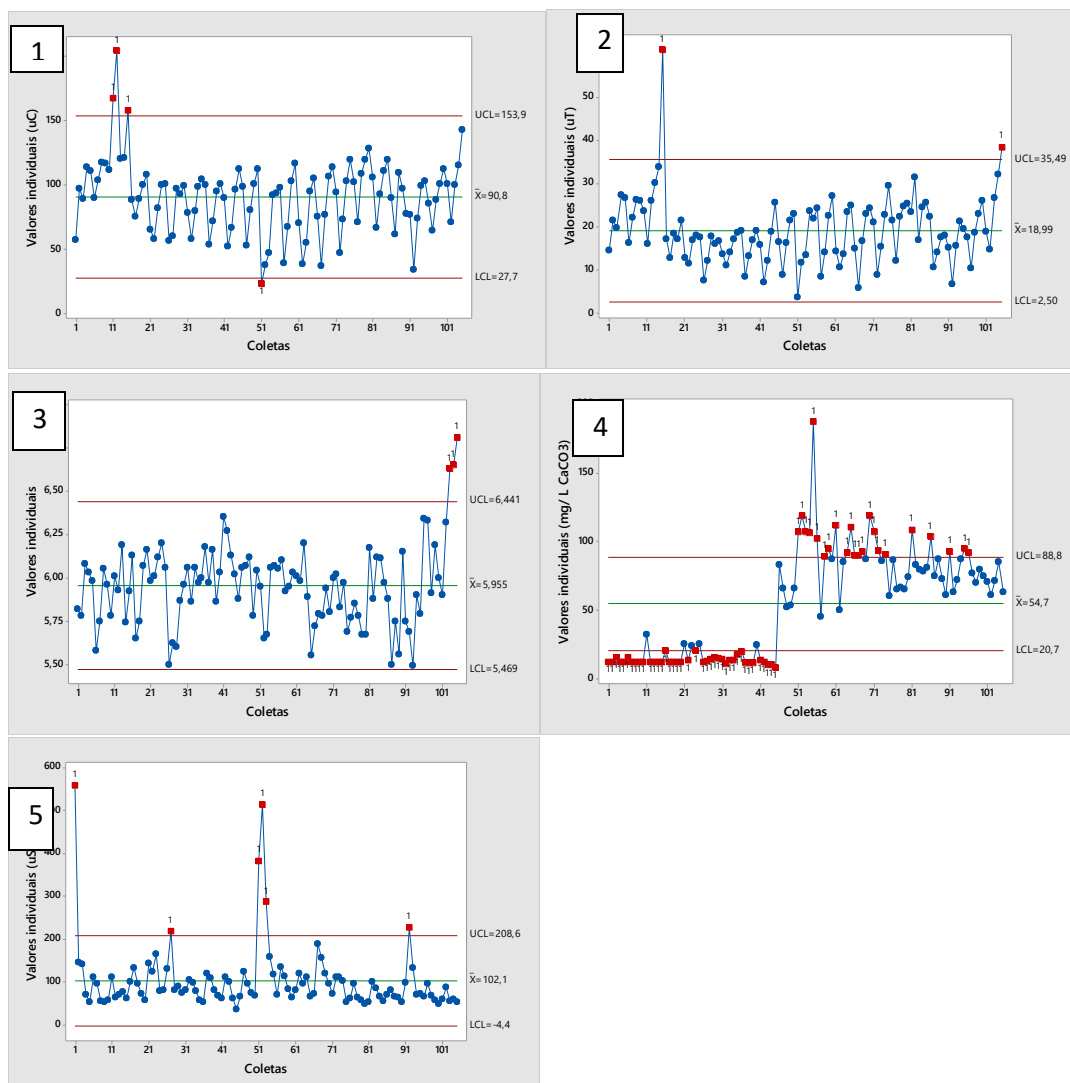
Figura 38: Gráficos de controle Filtro 1 para as variáveis cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade total e condutividade elétrica.



Legenda: 1 – Cor Aparente; 2 – Turbidez; 3 – pH; 4 – Alcalinidade total; 5 – Condutividade elétrica.

Assim como no filtro 1, para o filtro 2, as variáveis: cor aparente (3 pontos acima do LS e um ponto abaixo do LI), turbidez (2 pontos acima do LS) e pH (3 pontos acima do LS), apresentaram menos pontos fora dos limites de controle, enquanto que no gráfico de alcalinidade observa-se inúmeros picos acima do LS e abaixo do LI, para condutividade elétrica, detectou-se 7 pontos acima do LS, como exibe a Figura 39.

Figura 39: Gráficos de Controle Filtro 2 para as variáveis cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade total e condutividade elétrica.

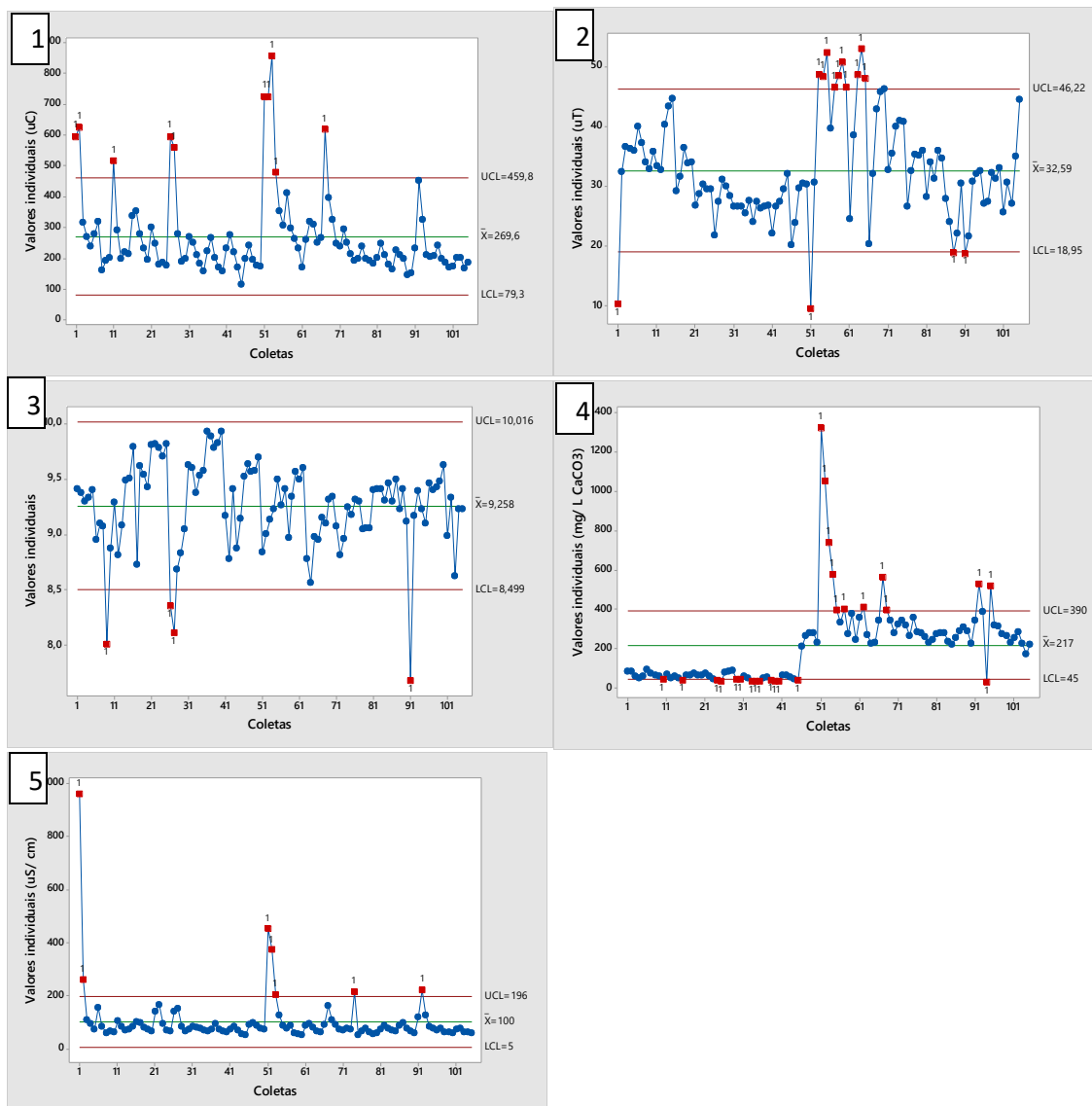


Legenda: 1 – Cor Aparente; 2 – Turbidez; 3 – pH; 4 – Alcalinidade total; 5 – Condutividade elétrica.

Tanto o Filtro 1 como o Filtro 2 são compostos por meio filtrante de CA de $ZnCl_2$, essa substância de ativação não foi eliminada por completo com a lavagem e secagem dos carvões e alterou a qualidade da água filtrada, interferindo significativamente nos resultados das variáveis alcalinidade total e condutividade elétrica. De acordo com Pacheco (2017) Possivelmente a dissolução de íons dos meios filtrantes contribui para o aumento da alcalinidade, assim como nas variáveis condutividade elétrica e pH.

Observa-se através da análise dos gráficos expostos na Figura 40 (Filtro 3), que em todas as variáveis houve pontos que ultrapassaram ou que estiveram a baixo do limite de controle.

Figura 40: Gráficos de controle filtro 3 para as variáveis cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade total e condutividade elétrica.



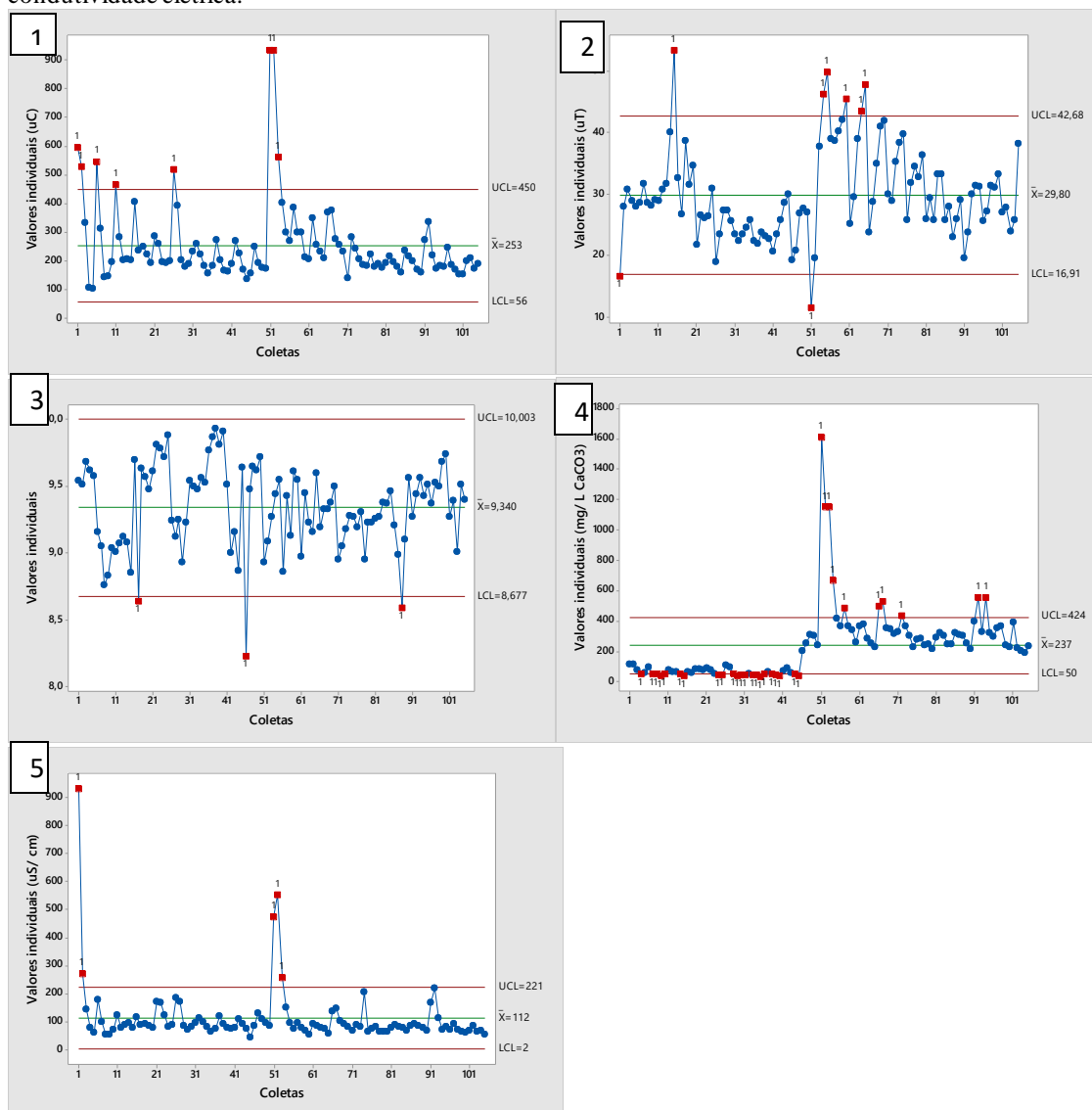
Legenda: 1 – Cor Aparente; 2 – Turbidez; 3 – pH; 4 – Alcalinidade total; 5 – Condutividade elétrica.

Os filtros 3 e 4 são compostos por CA de NaOH e mesmo após diversas lavagem do material filtrante, os mesmos continuaram a eliminar resíduos e cor na água, interferindo de forma negativa na qualidade da água filtrada. Estes filtros foram os que obtiveram os piores resultados de um modo geral, como observado na Tabela 12 referente a estatística descritiva e nos gráficos box-plot, anteriormente apresentados. Sousa (2015), em sua pesquisa observou que o meio filtrante poderia estar conduzindo partículas de íons na água filtrada, influenciando negativamente na qualidade da água filtrada.

A análise temporal do monitoramento do Filtro 4 é semelhante ao Filtro 3 por se tratar de filtros com o mesmo tipo de carvão ativado compondo a camada filtrante,

mudando apenas a granulometria. Sendo assim, este filtro também apresentou pontos fora da amplitude de controle em todas as variáveis analisadas (ver Figura 41).

Figura 41: Gráficos de controle Filtro 4 para as variáveis cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade total e condutividade elétrica.



Legenda: 1 – Cor Aparente; 2 – Turbidez; 3 – pH; 4 – Alcalinidade total; 5 – Condutividade elétrica.

As alterações (pontos acima e abaixo do LS e LI) no início do monitoramento dos filtros podem ser justificada pelos filtros estarem no início de operação, carregando impurezas para a água filtrada. Já na coleta de número 51, em ambas as variáveis, houve piora na qualidade da água, pois, neste período houve pausa superior a 48 h.

De um modo geral ao analisar os gráficos de controle dos 4 filtros avaliados, observou-se que os filtros 3 e 4 apresentaram os piores resultados, ou seja, mais pontos

fora do limite de controle, como observados nas cinco variáveis de qualidade da água utilizadas nesta pesquisa.

5.2.2 Análise de Componentes Principais

Na Tabela 13 estão expostos os resultados sobre os coeficientes de correlação de Pearson para as variáveis cor aparente, turbidez, pH, alcalinidade e condutividade em cada filtro estudado.

Na Tabela 9 referente ao Filtro 1 observou-se forte correlação positiva entre a cor aparente e turbidez ($r = 0,844$) e correlação negativa entre cor aparente e condutividade ($r = -0,536$). Cor aparente e turbidez estão inter-relacionadas, pois referem-se a partículas suspensas e dissolvidas na água, conforme foi removendo a cor aparente na água filtrada a turbidez também diminuiu. Em relação a cor aparente e condutividade estas caminham em sentidos opostos. O aumento da condutividade elétrica na água está relacionado com a presença de íons que possivelmente pode estar relacionado com o carvão ativado, fragmentos do CA e vestígios da substância utilizada para ativar esse carvão podem ser responsáveis pelo acréscimo de condutividade na água filtrada.

Quanto ao filtro 2, este também apresentou forte correlação positiva entre a cor aparente e turbidez ($r = 0,765$) e correlação negativa entre cor aparente e condutividade elétrica ($r = -0,54$). Há semelhanças entre o filtro 1 e 2 por se tratar de filtros que possuem o mesmo tipo de CA, variando apenas a granulometria, como já foi abordado anteriormente, os filtros 1 e 2 são constituídos de CA de caroços de açaí ativados com cloreto de zinco.

Quanto a correlação de Pearson no filtro 3 observou-se que a cor aparente está correlacionada positivamente com a alcalinidade ($r = 0,519$) e condutividade ($r = 0,617$), ou seja, ao aumentar a cor aparente na água filtrada, observou-se também acréscimo nas variáveis alcalinidade total e condutividade elétrica. Este filtro é composto por CA de NaOH, que é uma substância alcalina, ao observar os resultados do monitoramento da qualidade da água filtrada, foi verificado que este filtro não melhorou a qualidade da água, pois, apresentou valores mais elevados que a água bruta.

No Filtro 4 foi observado o mesmo comportamento verificado no Filtro 3, pois, apresentou correlação positiva entre a cor aparente e a alcalinidade total ($r = 0,65$) e cor aparente e condutividade elétrica ($r = 0,756$). Tal semelhança é justificada pelo fato de se tratar de filtros constituídos de mesmo tipo de carvão ativado (CA-NaOH), variando apenas a granulometria dos CA em cada filtro. Sendo assim, este filtro igualmente ao filtro 3, agregou cor aparente, condutividade e alcalinidade na água filtrada, tornando-se ineficiente.

Tabela 13: correlação de Pearson para os Filtros 1, 2, 3 e 4.

| Correlação de Pearson Filtro 1 | | | | | Correlação de Pearson filtro 2 | | | | |
|----------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|----------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------|----------------|
| | Cor Aparente | Turbidez | pH | Alcalinidade | | Cor Aparente | Turbidez | pH | Alcalinidade |
| Turbidez | 0,844 0,000 | | | | Turbidez | 0,765 0,000 | | | |
| Ph | 0,167 0,090 | 0,196 0,045 | | | pH | 0,128 0,193 | 0,168 0,088 | | |
| Alcalinidade | -0,144 0,144 | -0,073 0,457 | - 0,148 0,132 | | Alcalinidade | -0,134 0,171 | -0,008 0,932 | - 0,030 0,764 | |
| Condutividade | -0,536 0,000 | -0,510 0,000 | - 0,094 0,343 | 0,120 0,223 | Condutividade | -0,54 0,000 | -0,396 0,000 | - 0,236 0,015 | 0,097 0,325 |
| Correlação de pearson P-valor | | | | | Correlação de pearson P-valor | | | | |
| Correlação de Pearson Filtro 3 | | | | | Correlação de Pearson Filtro 4 | | | | |
| | Cor Aparente | Turbidez | pH | Alcalinidade | | Cor Aparente | Turbidez | pH | Alcalinidade |
| Turbidez | 0,022 0,822 | | | | Turbidez | 0,191 0,050 | | | |
| pH | -0,243 0,013 | 0,049 0,618 | | | pH | -0,112 0,257 | 0,020 0,841 | | |
| Alcalinidade | 0,519 0,00 | -0,047 0,631 | - 0,162 0,099 | | Alcalinidade | 0,615 0,000 | 0,013 0,892 | - 0,167 0,088 | |
| Condutividade | 0,617 0,000 | -0,331 0,001 | - 0,045 0,647 | 0,301 0,002 | Condutividade | 0,756 0,000 | -0,332 0,001 | 0,001 0,992 | 0,392 0,000 |
| Correlação de pearson P-valor | | | | | Correlação de pearson P-valor | | | | |

Em relação a análise multivariada, os componentes principais obtidos a partir das variáveis do estudo estão expostas na Tabela 14.

Tabela 14: Matriz de componentes principais e suas respectivas variáveis.

| Variável | Filtro 1 | | | Filtro 2 | | |
|--------------|--------------|-------|-------|--------------|-------|------|
| | CP1 | CP2 | CP3 | CP1 | CP2 | CP3 |
| Cor Aparente | 0,595 | 0,133 | 0,016 | 0,604 | 0,039 | 0,25 |

| | | | | | | |
|------------------------|-----------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|
| Turbidez | 0,587 | 0,165 | -0,086 | 0,565 | 0,227 | 0,194 |
| pH | 0,207 | -0,635 | -0,728 | 0,237 | -0,074 | -0,933 |
| Alcalinidade | -0,159 | 0,728 | -0,656 | -0,107 | 0,968 | -0,134 |
| Condutividade elétrica | -0,482 | -0,148 | -0,182 | -0,499 | 0,062 | 0,109 |
| Autovalor | 2,3631 | 1,0618 | 0,8629 | 2,236 | 1,005 | 0,954 |
| Proporção | 0,473 | 0,212 | 0,173 | 0,447 | 0,201 | 0,191 |
| Acumulado | 0,473 | 0,685 | 0,858 | 0,447 | 0,648 | 0,839 |
| | Filtro 3 | | | Filtro 4 | | |
| Variável | CP1 | CP2 | CP3 | CP1 | CP2 | CP3 |
| Cor Aparente | 0,617 | -0,121 | 0,131 | 0,612 | 0,046 | 0,133 |
| Turbidez | -0,127 | -0,764 | 0,404 | -0,236 | 0,652 | 0,579 |
| pH | -0,236 | 0,436 | -0,859 | -0,119 | -0,592 | 0,770 |
| Alcalinidade | 0,492 | -0,262 | 0,280 | 0,481 | 0,403 | 0,222 |
| Condutividade elétrica | 0,552 | 0,378 | 0,063 | 0,569 | -0,244 | 0,070 |
| Autovalor | 2,0536 | 1,2118 | 0,8836 | 2,2816 | 1,101 | 0,9473 |
| Proporção | 0,411 | 0,242 | 0,177 | 0,456 | 0,220 | 0,189 |
| Acumulado | 0,411 | 0,653 | 0,830 | 0,456 | 0,677 | 0,866 |

Nesta análise foram levadas em consideração apenas as três primeiras componentes por representarem um percentual acumulado acima de 80 % da variância total. Do qual a componente 1 é responsável por explicar 47 % dos dados (Filtro 1), 44 % (Filtro 2), 41 % (Filtro 3) e 45 % (Filtro 4). A componente 2 explicou 21 %, 20 %, 24 % e 22 % dos dados nos quatro filtros, respectivamente. Quanto a terceira componente, esta respondeu a explicação de 17 %, 19 %, 18 % e 19 % dos dados nos filtros, respectivamente.

Ao analisar as componentes principais para o Filtro 1, a CP1 explicou a correlação positiva entre cor aparente (0,595) e turbidez (0,587), no entanto relacionou essas duas variáveis negativamente com a condutividade elétrica (-0,482), ou seja, ao ser removida a cor aparente e a turbidez na água (sólidos suspensos e dissolvidos) adicionou-se condutividade elétrica. Já na CP2, as variáveis pH (-0,635) e alcalinidade (0,728) se correlacionaram em sentidos opostos, onde, quanto mais ácido foi o pH da água filtrada, mais elevados foram os valores da alcalinidade total.

No Filtro 2 foi verificado que as variáveis cor aparente (0,604) e turbidez (0,565) se relacionaram positivamente, ambas apresentaram eficiência apresentando valores menores na água filtrada em comparação com a água bruta, enquanto que variável condutividade elétrica (-0,499) apresentou correlação negativa, semelhante ao observado no Filtro 1. Esta semelhança explicada pelo fato dos filtros 1 e 2 serem compostos por

CA de mesmo tipo (CA-ZnCl₂). De um modo geral, ao ser removida cor aparente e turbidez a condutividade elétrica e alcalinidade total aumentaram consideravelmente.

A CP1 no Filtro 3 relacionou positivamente as variáveis cor aparente (0,617), alcalinidade (0,492) e condutividade (0,552), foi verificado no monitoramento dos filtros que os Filtros 3 e 4 obtiveram os piores resultados, observando aumento nos valores destas três variáveis em relação a água bruta. A cor aparente é um indicativo de presença de partículas coloidais dissolvidas na água, o aumento nos valores desta variável, assim como da turbidez, influenciou na alcalinidade total e condutividade elétrica. É importante relatar que antes da montagem dos filtros e monitoramento da qualidade da água filtrada, foi observado durante a lavagem dos carvões ativados produzidos os CA-NaOH que os mesmos adicionavam cor aparente na água. Quanto a CP2, esta relacionou-se inversamente o pH (0,436) e turbidez (-0,764), ou seja, a remoção da turbidez na água filtrada implicou no aumento do pH.

Quanto ao Filtro 4, foi verificado na CP1 interação entre cor aparente (0,612), alcalinidade total (0,481) e condutividade elétrica (0,552), onde, quanto maiores são os valores da cor aparente na água filtrada, mais elevados são os valores obtidos nas variáveis alcalinidade e condutividade. Já a CP2 relacionou opostamente as variáveis turbidez (0,652) e pH (-0,595). Tais resultados são semelhantes aos encontrados na análise de componentes do Filtro 3, pois, os filtros 3 e 4 são constituídos de mesmo tipo de CA (CA-NaOH).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta pesquisa foi produzido dois tipos de carvões ativados a partir de caroços de açaí como material precursor, utilizando tratamento químico com $ZnCl_2$ e NaOH. Estes dois tipos de carvões foram submetidos a estudo de caracterização físico-química, posteriormente utilizados como meio filtrante em filtros para tratamento de água superficial do rio Guamá, sem tratamento prévio antes de passar pelos filtros.

Com resultados da caracterização físico-química dos CAs observou-se que os carvões produzidos possuem características semelhantes com pouca variação entre si, a propriedade que mais se diferenciou foi o pH onde verificou maior acidez no CA a partir de cloreto de zinco, enquanto que para o outro tipo de carvão constatou-se pH alcalino. O aumento e decaimento do pH está diretamente relacionado com o tipo de produto químico utilizado na ativação.

Quanto aos ensaios de adsorção de AM a granulometria de 1,2 mm foi a que obteve os melhores resultados nos dois tipos de CA, apresentando 70 % de eficiência de adsorção para o CA- $ZnCl_2$ e 90% para o CA-NaOH.

Quanto a avaliação da qualidade da água nos filtros, na análise da estatística descritiva os filtros 1 e 2 obtiveram os melhores resultados, principalmente na remoção de cor e turbidez, conseguiram remover 43,6 % e 39 % de cor aparente e mais de 50 % de turbidez da água, comparando com dados da água superficial antes de passar pela filtração.

Através da análise de componentes principais para avaliação das variáveis da qualidade da água nos filtros, foi possível observar 3 componentes que juntas explicaram mais de 80 % da variância.

Na CP1 As variáveis cor aparente e turbidez nos filtros 1 e 2 se correlacionaram positivamente, indicando melhora na qualidade da água filtrada. Enquanto a correlação entre cor aparente e condutividade nos filtros 3 e 4 corresponde a piora nos resultados destas variáveis. Na CP2 As variáveis pH e alcalinidade apresentaram correlação sugerindo que ao diminuir o pH a alcalinidade da água tende a aumentar. De um modo geral os 4 filtros estudados apresentaram elevação na alcalinidade da água.

De um modo geral, os Filtros 1 e 2 foram os que apresentaram melhor desempenho na qualidade da água filtrada. É importante ressaltar que a diferença entre as granulometrias dos filtros não interferiu significativamente nos resultados da qualidade da água filtrada. Já, Os Filtros 3 e 4 obtiveram os piores resultado.

Para se obter melhores resultados, recomenda-se para trabalhos futuros, utilizar camada dupla de leito filtrante (areia + CA-ZnCl₂), realizar pré-tratamento da água bruta antes de passar pela filtração. Além disso, neutralizar a acidez do CA para não interferir nos resultados da qualidade da água filtrada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991a). Carvão ativado pulverizado: Especificações – EB-2133, 2p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991b). Carvão ativado pulverizado – Determinação do número de iodo – MB-3410 (NBR 12073), 4p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Carvão ativado pulverizado – Determinação da massa específica aparente – MB- 3413 (NBR 12073), 1p.

AGUIAR, J.P.L. Et.al. Aspectos nutritivos de alguns frutos da Amazônia. **Acta Amazônica**, 1980.

ALMANSA, C.; MOLINA-SABIO, M. RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Adsorption of methane into ZnCl₂-activated carbon derived discs. **Microporous and Mesoporous Materials**. 2004.

ALTMAN, R.F.A. Estudo Químico De Plantas. **Boletim Técnico**. Pará, 1956. 10 f.

ASTM, AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. D 2867 – 09: Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon.2014

_____. D 5832 – 98: Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples. 2014.

_____. D 2866 – 11: Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon.2011.

_____. D 3838 – 05: Standard Test Method for pH of Activated Carbon.2011.

_____. D 3860 – 98: Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. 2014.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. “Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye”, **Chemical Engineering Journal**. v. 171. p. 502-509. 2015.

BENHOURIA, A.; ISLAM, M.A.; ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M.; HAMEED, B.H. Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, 2015.

BRANDÃO, C. C. S.; SILVA, A.S. Remoção de Cianotoxinas por adsorção em Carvão Ativado. In: PÁDUA, V. L. (Coord.) **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. Cap 10, p. 415-465.

BRASIL, Ministério da Saúde – **MS. Portaria nº 2.914** de 12 de dezembro de 2011. Disponível em: <http://189.28.128.179:8080/pisast/saudeambiental/vigiagua/normaselegislacoes/PORTARIA%20No%202.914%2012_12_2011_qualidade%20da%20agua.pdfms>. Acesso em: 2 Ago. 2016.

BRASIL, Política Nacional de Resíduos Sólidos- Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. 2. ed. – Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12256**: Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público. Rio de Janeiro, 1992. 18 p.

BRUM, S.S.; BIANCHI, M.L.; SILVA, L.S.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 5, 1048-1052, 2008.

CARVALHO, A.P.; CARDOSO, B.; PIRES, J.; CARVALHO, M.B. Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH. **Carbon**, 2003.

CATURLA, F.; MOLINA-SABIO, M.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl_2 . **Carbon**. V. 29. N. 7, 1991. Disponível em: <<http://www.amef.com.br/moinhodebolas.htm>>. Acesso em: 22 de Fev. 2017.

CLARK, H.L.M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010, 115f. Dissertação (pós-graduação em Ciência de Alimentos). Universidade Federal de Minas Gerais.

CLARK, H.M. Evaluation of the performance of an agricultural residue-based activated carbon aiming at removal of phenylalanine from aqueous solutions. **Lwt-Food Science and technology**, 2012.

CLAUDINO, **Andreia**. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003, 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

CONSELHO EUROPEU DAS INDUSTRIAS QUIMICAS, CFIC. **Test methods for activated carbon**, 1986.

COSTA, Leticia dos Santos. **Utilização do caroço de açaí como leito filtrante no tratamento de água de abastecimento e Residuária**. 2014, 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Pará, Pará.

- CRUZ JUNIOR, Orlando Ferreira. **Produção de Carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas de região Amazônica**. 2010, 75f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Paraná.
- DI BERNADO, L., DANTAS, A.B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. Ed. v. 2, p. 1160. São Carlos: RiMa, 2005.
- DE COSTA, P.D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. **Revista virtual de química**, 2015.
- DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, 2011.
- EMBRAPA. Tecnologias para inovação nas cadeias euterpe. Brasília, DF, 2012.
- EMBRAPA. Aproveitamento do Caroco do Açaí como Substrato para a Produção de Enzimas por Fermentação em Estado Sólido. **Boletim técnico**, 2009.
- FERNANDES, K.D.N. Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água. **Revista da graduação**. Vol 3. N 2. 2010
- FERNANDES, Fabiana Lopes. **Carvão de endocarpo de coco da Baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008, 116 f. Tese (Doutorado em Química Analítica). Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.
- FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Potential of jackfruit peel as precursor for activated carbon prepared by microwave induced NaOH activation. **Bioresource Technology**, 2012.
- FRANCISCO, Bianca Di Luccia Ruiz. **Avaliação de filtro domiciliar de carvão ativado impregnado com prata na remoção de clorofórmio presente na água tratada**. 2008, 92f. Dissertação (mestrado). Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP, Tecnologia Ambiental, Ribeirão Preto.
- FREITAS, B.L.S. **Filtros lentos em escala domiciliar como alternativa de tratamento de águas com risco microbiológico em comunidades isoladas**. Dissertação (mestrado). Escola de engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2017.
- GONÇALVES, M. et.al. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciênc. Agrotec**. Lavras, v.31. 2006.
- GONZALEZ, J.C.; GONZALEZ, M.T.; MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Porosity of activated carbons prepared from diferentes lignocellulosic materials. **Carbon**. Vol.3. n.8, 1995.
- HAYASHI, J.; KAZEHAHA, A.; MUROYAMA, K.; WATKINSON, A.P. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**. 2000.

HAYASHI, J.; UCHIBAYASHI, M.; HORIKAWA, T.; MUROYAMA, K. Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with K_2CO_3 . **Carbon**. 2002.

HEIBATI, B.; RODRIGUEZ-COUTO, S.; AL-GHOUTI, M.; TYAGI, M.A.I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V.K. Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods. **Revista: Journal of Molecular Liquids**, 2015.

HELLER, L.; PÁDUA, V.L. **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte. Ed. UFMG, 2010. 872 p.

HUNG-LUNG, C.; KUO-HSIUNG, L.; SHIH-YU, C.; CHING-GUAN, C.; SAN-DE, P. **Dye adsorption on biosolid adsorbents and commercially activated carbon**. *Dyes and pigments*, 2006.

HSING, T.Y.; PAULA, N.F. **Produção e caracterização de carvão ativado de quatro espécies de bambu**. *Ciência e tecnologia: FATEC-JB, Jaboticabal*, v.3, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da silvicultura**. 2015. Disponível em: <http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2015_v30.pdf>. Acesso em 12 de Out. 2016.

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS. Serviço de Biblioteca e Informação. Biblioteca Prof. Dr. Johannes Rüdiger Lechat. **Manual simplificado de normas para elaboração de teses e dissertações**. São Carlos, 2008. Disponível em: <<http://www.iqsc.usp.br/sbi/>>. Acesso em: 17 de Abril de 2017.

JENKINS, M. V; TIWARI, S.K; DARBY, Y. Bacterial, viral and turbidity removal by intermittent slow sand filtration for household use in developing countries: Experimental investigation and modeling. **Water Research**. 45.p. 6267 – 6239.2011

JUNG, K.W.; CHOI, B.H.; HWANG, M.J.; JEONG, T.U.; AHN, K.H. Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. **Bioresource technology**, 2016.

LARGITTE, L. et.al. Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three lignocellulosic precursors. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2016.

LIN, L.; ZHAI, S.R.; XIAO, Z.Y.; SONG, Y.; NA, Q.D.; SONG, X.W. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. **Bioresources technology**, 2013.

LOPEZ-GONZALEZ, J. de D.; MARTINEZ-VILCHEZ, F.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Preparation and characterization of active carbons from olive stones. **Carbon** V. 18, 1980.

LOUREIRO, Lorena Frasson. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4 – D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isothermas de adsorção utilizando**

diferentes qualidades de água. 2012, 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: Manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil.** Vol.2, 384 f. Instituto Plantatum. 1992.

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

MACÊDO, Lucia Paula Martins Prado. **Viabilidade da produção de carvão ativado a partir de resíduos alternativos.** 2012, 92f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais). Universidade Católica de Pernambuco, Pernambuco.

MANEERUNG, T.; LIEW, J.; DAI, Y.; KAWI, S.; CHONG, C.; WANG, C.W. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Bioresource technology**, 2016.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon.** Elsevier, 2006. 536 p.

MENEZES, E.C.P. **Aproveitamento de água de chuva em áreas rurais do estado do Pará.** 2015, 88f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil). Universidade Federal do Pará.

MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Role of chemical activation in the development of carbon porosity.** Colloids and surfaces, 2004.

MORAES, Peterson. **Tratamento Físico-químico de Efluentes Líquidos.** UNICAMP, 2008. Apostila.

MORENO-CASTILLA, C. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials.** Carbon. 2004.

MUCCIACITO, João Carlos. Conceitos e aplicações do carvão ativado. **Revista Meio Filtrante**, São Paulo, nº 22, Set/out.2006. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=254>>. Acesso em: outubro de 2016.

MULLER, C.C.; RAYA-RODRIGEZ, M.T.; CYBIS, L.S. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. Artigo técnico. **Eng. Sanit. Ambiental.** v.14 n.1 jan/mar 2009.

NAGAISHI, Thais Yuri Rodrigues. **Açaí (Euterpe oleracea mart): extrativismo, características, energia e renda em uma comunidade na Ilha de Marajó/ Pa.** 2007, 115f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade Federal Rural da Amazônia, Pará.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado Produzido a partir da casca do tungue (*aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo.** 2012, 65f. Dissertação (mestrado em tecnologia ambiental). Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC.

NIEDERSBERG, C. Et.al. Adsorption with activated carbon produced from tung fruit (*aleurites fordii*) husks. **International Journal of Engineering and Technology (IJET)**, Vol. 7 N° 3 Jun-Jul 2015.

NUNES, E. Carço de açaí vira entulho. **Amazônia Jornal**, Belém, Ano: XIII, n. 5.7074, abril/2012.

OLIVEIRA, T.C.S. et.al. **Qualidade de vida de ribeirinhos na Amazônia em função do consumo de água.** IV Encontro Nacional da Anppas 4,5 e 6 de junho de 2008. Brasília - DF – Brasil.

PECCI FILHO, R. **Desenvolvimento de instalação de filtração com carvão ativado impregnado com prata para melhoria da qualidade da água de consumo humano.** São Carlos, 210p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PEREIRA, Elaine Inácio. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante.** 2010, 75f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais.

PEREIRA, E.N.; RODRIGUEZ JUNIOR, V.C. **Carvão do caroço de açaí (*euterpe oleracea*) ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e sua eficiência no tratamento de água para o consumo.** Prêmio Jovem Cientista. 2013, Pará.

PEREIRA, Simone. **Materiais naturais como meio filtrante: uma experiência com o açaí em uma comunidade da Amazônia.** Belém, 2012.

PETRIN, N. **Adsorção.** 2014. Disponível em: <<http://www.estudopratico.com.br/adsorcao-fisica-e-quimica>>. Acesso em: 20 Jan. 2017.

PINTO, M.V.S. **Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa L.f.*) para avaliar o processo de adsorção de Cu (II).** 2011, 86f. (pós-graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará, Belém.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. **Chemical Engineering Journal**, 2016.

REIS, A.S.; SILVA, N.C.; NEVES, U.M. Produção de carvão ativado a partir de casca de arroz. **DESAFIOS: Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins** – V. 2, N° Especial, p. 89-103, 2015.

RICHARDSON, J. F., HARKER, J. H., "ADSORPTION". In: Richardson, J.F., Harker, J. H., BACKHURST, J. R. (eds), Coulson and Richardson's **Chemical Engineering** –

Volume 2- Particle Technology and Separation *Processes*, 5 ed., chapter 17, Butterworth-Heinemann, 2002.

SANTANA, A.C. Análise discriminante múltipla do mercado varejista de açaí em Belém do Pará. **Rev. Bras. Frutic. Jaboticabal** - SP, v. 36, n. 3, p. 532- 541, Setembro 2014.

SILVA, R.V.T.O. **Resíduos de coco, acerola e caju para produção de carvão Ativado**. Dissertação (Mestrado em desenvolvimento de processos ambientais). Universidade Católica de Pernambuco. Recife, 2015.

SOUSA, M.S. **Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado de caroço de açaí como material filtrante para o tratamento de água da chuva**. Monografia (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental). Universidade Federal do Pará, Belém. 2015.

SOUZA, Jéssica. **Caroços de açaí**. [Mensagem pessoal]. Mensagem recebida de <acaiavabel@yahoo.com.br> em:20 de junho de 2017.

SCHETTINO JUNIOR, Miguel Ângelo. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH**. 2004, 79f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo.

SCHNEIDER, E.L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008, 93f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

STAVROPOULOS, G.G.; ZABANIOTOU, A.A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and mesoporous materials**, 2005.

SUHAS, V.K.; GUPTA, P.J.M.C.; SINGH, R.; CHAUDHARY, M.; KUSHWAHA, S. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource technology**, 2016.

VALÊNCIA, C.A.V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007, 116f. Dissertação (mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

VON SPERLING, M. **Estudo e modelagem da qualidade da água de rios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. 588p.

YUYAMA, L.K.O. et.al. Caracterização físico-química do suco de açaí de *Euterpe precatoria* Mart. Oriundo de diferentes ecossistemas amazônicos. **Acta amazônica**. Vol. 41, 2011.

YOUNG – ROJANSCHI, C; MADRAMOOTOO, C. Intermittent versus continuous operation of biosand filters. **Water Research**. 49.p. 1-10, 2014.