



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SELMA DOS SANTOS MELO

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA BIOMASSA RESIDUAL DA
CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia excelsa* L.) PARA ADSORÇÃO DE COBRE (II)**

BELÉM

2012

SELMA DOS SANTOS MELO

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA BIOMASSA RESIDUAL DA
CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia excelsa* L.) PARA ADSORÇÃO DE COBRE (II)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de processos

ORIENTADOR: Prof. Dr. Denilson Luz da Silva

BELÉM

2012

SELMA DOS SANTOS MELO

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA BIOMASSA RESIDUAL DA
CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia excelsa* L.) PARA ADSORÇÃO DE COBRE (II)**

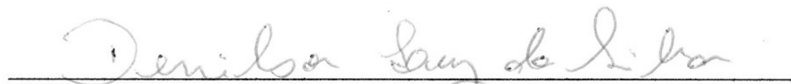
Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal do Pará, como parte dos
requisitos necessários para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos Inorgânicos

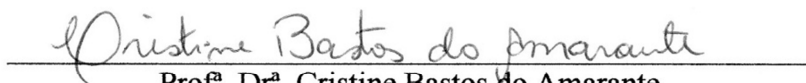
DATA DA AVALIAÇÃO: 20/09/2012

CONCEITO: EXCELENTE

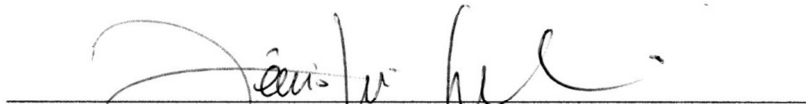
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Denilson Luz da Silva
(PPEQ – ITEC – UFPA – Orientador)



Prof. Dr. Cristine Bastos do Amarante
(CCTE-MPEG – Membro)



Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
(PPEQ – ITEC – UFPA – Membro)

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Melo, Selma dos Santos, 1978-

Produção de carvão ativado a partir da
biomassa residual da castanha do brasil
(bertholletia excelsa l.) para adsorção de cobre
(ii) / Selma dos Santos Melo. - 2012.

Orientador: Denilson Luz da Silva.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém,
2012.

1. Adsorção. 2. Carbono ativado. 3.
Castanha-do-Pará. 4. Biomassa vegetal. I.
Título.

CDD 22. ed. 660.284235

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha amada mãe, irmãos e sobrinhos e em especial ao meu companheiro Joel Diniz e ao nosso amado filho Selton Johann que me acompanham nessa longa jornada.

“Sempre que chamados à crítica, respeitamos o esforço nobre dos semelhantes. Para construir, são necessários amor e trabalho, estudo e competência, compreensão e serenidade, disciplina e devotamento. Para destruir, porém, basta uma só palavra”.

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

A **DEUS**, pelo seu infinito amor e grandiosa sabedoria; pela oportunidade que me deu de estar mais uma vez neste plano para o cumprimento de mais uma etapa de meu adiantamento ao lado de pessoas de alguma forma especiais;

Ao Professor Dr. **Denilson Luz da Silva**, pela confiança em aceitar a orientar a produção deste trabalho;

Ao **Sr. Ribamar da Silva**, Secretário do PPEQ, pelo profissionalismo e assistência amiga;

A minha mãe **Teresa dos Santos Melo**, pelo amor, orientação e dedicação dos anos de sua vida a educação dos seus seis filhos;

Ao meu amado filho **Selton Johann Melo Diniz**, pela sua existência em minha vida por ser a minha inspiração; meu amor personificado, intransferível e imutável;

A meu amado, companheiro e “esposo” **Joel Estevão de Melo Diniz**, pelo incentivo e apoio;

Ao meu Pai, irmãos e sobrinhos pela companhia de uma jornada e em especial a **Suely e Edilson Melo**, pela ajuda e assistência ao meu filho durante minha ausência;

Ao meu irmão **Edilson Melo**, que me ajudou com os reparos e manutenções do computador que foi utilizado para produção deste trabalho;

Aos colegas **Halene Moraes, Anna Silmara, Walter, Julianne Silva, Suzianne Arimatéia, Miguel Braga, Sr. Antônio (LPA)** e a todos que colaboraram na produção deste trabalho;

Aos **colegas do curso de Mestrado**, pela companhia, pela troca de conhecimento e experiências, em especial a minha amiga de longa data **Alessandra Lopes**;

Aos Funcionários da UFPA: **Antônio (LPA), Vitória (LPA), Mário Carneiro, Paula (LABMEV), Ozimar (LCO), Mateus e Lianne (USIMAT)** pelo auxílio com materiais para realizações experimentais deste trabalho;

Ao **Centro de Pesquisa Museu Paraense Emílio Goeldi**, pelas análises de Absorção Atômica;

À **CAPES** pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

Produziu-se carvão ativado a partir da casca da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* L.) para ser utilizado na remoção de cobre (II), no processo de adsorção em sistema de batelada. A casca é resíduo do beneficiamento da castanha, que foi coletada, selecionada, lavada em água corrente e depois secada em estufa a 150 °C por 24 h. Os carvões foram carbonizados a 400 °C por 3 h e ativados termicamente a 800 °C em tempos de 1, 2 e 3 h, quando receberam as respectivas codificações CA1, CA2 e CA3. Depois foram caracterizadas quanto: à área superficial específica, ao volume e tamanho de poros, à difração de raios-X, à microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao EDS (sistema de energia dispersiva por raios-X) e à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Ensaio preliminares foram realizados para avaliar a eficiência dos carvões quanto à remoção de cobre (II) em solução sintética de concentração inicial 50 mg L⁻¹. Como os resultados foram satisfatórios para CA1, CA2 e CA3 (93,43, 97,23 e 96, 92 % para os respectivos carvões), decidiu-se pelo que apresentou maior percentual de remoção. O CA2 foi produzido e caracterizado quanto: às densidades reais e aparentes, à porosidade em leito fixo, ao pH, à umidade (em base úmida), às cinzas, ao carbono fixo e aos grupos funcionais pelo método de Boehm. Realizaram-se ensaios para determinar a eficiência de remoção de cobre (II) quanto à influência do diâmetro da partícula do carvão, ao pH da solução, à influência do tempo de contato e à variação da concentração inicial. Os resultados de maior percentual de remoção foram para o diâmetro $0,595 \leq D \leq 1,19$ mm, pH 5,09, tempo de 5 min e concentrações de 50, 100 e 150 mg L⁻¹. O modelo cinético de adsorção que melhor se ajustou aos dados foi o de pseudo 2ª ordem. Os dados experimentais apresentaram bom ajuste aos modelos matemáticos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Sendo assim, obteve-se carvão ativado de baixo custo a partir da casca da castanha-do-Brasil a qual apresentou boa eficiência na remoção de cobre (II) (acima de 90 % para maioria das análises) possibilitando também a utilização no tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Castanha-do-Brasil, carvão ativado, adsorção, cobre (II).

ABSTRACT

Activated carbon was produced from the Brazil nut bark (*Bertholletia excelsa l.*) to be used in the cooper (II) removing, in adsorption process in bath system. The bark is a waste material from the chestnut improvement which was collected, selected, washed in running water and then it was dried up in stove at 150 °C in 24 h. The carbons were charred at 400 °C for 3h and thermally activated at 800 °C in 1, 2 and 3 hours time when they received its encodings CA1, CA2 and CA3 respectively. Then they were characterized as: the specific superficial area, volume and pores size, X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) coupled to EDS (energy dispersive X-ray system) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). Preliminary tests were performed to assess the carbon efficiency as cooper (II) removing in synthetic solution of 50 mg L⁻¹ initial concentration. As the results were satisfactory to CA1, CA2 and CA3 (93,43, 97,23 and 96,92 % to those carbons), decided by what had higher removing percentage of. The CA2 was produced and characterized as: the real and apparent densities, porosity in fixed bed, pH, moisture (wet basis), ashes, fixed carbon and functional groups by Boehm method. There were preformed tests to determine the cooper (II) efficiency removing concerning the carbon particle diameter influence, pH of the solution, contact time influence and variation of the initial concentration. The results of higher removing percentage were to diameter $0,595 \leq D \leq 1,19$ mm, pH 5,09, in time of 5 min and concentrations of 50, 100 e 150 mg L⁻¹. The adsorption kinetic study that best fit according to data was pseudo-second order model. The experimental data that presented good fit according to mathematical models of Langmuir and Frenlich isotherm. In this sense, was obtained activated carbon at a low cost from the Brazil nut bark which one showed a good efficiency in cooper (II) removing process and also allowing the using in the effluents treatment.

Keywords: Brazil nut, activated carbon, adsorption, cooper (II).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fotografia 1 - Castanheira.....	27
Fotografia 2 - Fruto ou ouriço (a), fruto aberto (b) e semente ou castanha (c).....	28
Quadro 1- Valores estimados de resíduos da castanha-do-Brasil com base nos valores fornecidos pelo IBGE.....	29
Quadro 2 - Setores industriais com maior presença de íons de metais pesados nos efluentes.	31
Quadro 3 - Processos tradicionais utilizados no tratamento de efluentes: Vantagens e desvantagens.....	32
Quadro 4 - Dados percentuais das reservas de Cu no Brasil.....	33
Quadro 5 - Valores máximos permitido de Cu dissolvido em corpos d'água.....	35
Quadro 6 - Principais características entre a adsorção física e química.....	39
Figura 1- Formas comuns de uma isoterma de adsorção.....	41
Figura 2 - Tipos de isotermas de adsorção.....	42
Figura 3 - Principais grupos funcionais encontrados em CA.....	51
Figura 4 - Comparação da rede cristalina tridimensional do grafite (a) e estrutura turboestrática (b).....	53
Figura 5 - Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto a forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.....	54
Quadro 7 - Classificação dos poros quanto à dimensão.....	55
Fluxograma 1 - Fluxograma da metodologia aplicada na produção do carvão ativado da casca da castanha do Brasil.....	58
Figura 6 - Isoterma de adsorção dessorção de N ₂ a 77K do CA1.....	78
Figura 7- Isoterma de adsorção dessorção de N ₂ a 77 K do CA2.....	78
Figura 8 - Isoterma de adsorção dessorção de N ₂ a 77 K do CA3.....	78
Figura 9 - Difratoograma de raios-X do CA1.....	81
Figura 10 - Difratoograma de raios-X do CA2.....	81
Figura 11 - Difratoograma de raios-X do CA3.....	82
Fotografia 3- MEV da amostra CA1.....	83
Fotografia 4 - MEV da amostra CA2.....	84
Fotografia 5 - MEV da amostra CA3.....	85
Figura 12 - EDS da amostra do CA1.....	87
Figura 13 - EDS da amostra CA2.....	87
Figura 14 - EDS da amostra do CA3.....	88

Figura 15 - Espectro de FTIR do CA1.....	89
Figura 16 - Espectro de FTIR do CA2.....	90
Figura 17- Espectro de FTIR do CA3.....	90
Gráfico 1 - Eficiência percentual de remoção de Cu (II) em função da variação do pH. Para m=1,0 g, V= 100 mL, Ci= 50 mg L ⁻¹ , DP= 0,595≤D≤1,19 mm, FA= 150 rpm e TC= 60 min.....	100
Gráfico 2 - Eficiência percentual de remoção de Cu (II) em função da variação do diâmetro da partícula. Para m=1,0 g, V= 100 mL, Ci= 50 mg L ⁻¹ , pH= 5,09, FA= 150 rpm e TC= 60 min.....	101
Gráfico 3- Eficiência percentual de remoção em função da variação do tempo de contato. Para m=1,0 g, V= 100 mL, Ci= 50 mg L ⁻¹ , DP= 0,595≤D≤1,19 mm, pH= 5,09 e FA= 150 rpm..	102
Gráfico 4 - Eficiência percentual de remoção de Cu (II) em função da variação da concentração inicial. Para m=1,0 g, V= 100 mL, pH= 5,09, DP= 0,595≤D≤1,19 mm, FA= 150 rpm e TC= 60 min.....	103
Gráfico 5 - Modelo cinético de pseudo primeira ordem para CA2.....	104
Gáfico 6 - Modelo cinético de pseudo segunda ordem para CA2.....	104
Gráfico 7 - Isoterma Langmuir.....	106
Gráfico 8 - Isoterma Freundlich.....	106
Gráfico 1 A - Gráfico logaritmo da isoterma do CA1.....	123
Gráfico 2 A - Gráfico logaritmo da isoterma do CA2.....	123
Gráfico 3 A - Gráfico logaritmo da isoterma do CA3.....	123
Gráfico 1 B - Área superficial BET do CA1.....	125
Gráfico 2 B - Área superficial BET do CA2.....	125
Gráfico 4 B - Área superficial de Langmuir do CA1.....	126
Gráfico 5 B - Área superficial de Langmuir do CA2.....	126
Gráfico 6 B - Área superficial de Langmuir do CA3.....	126
Gráfico 1 C - Volume acumulativo do poro do CA1 BJH (LARGER).....	128
Gráfico 2 C - Volume acumulativo do poro do CA2 BJH (LARGER).....	128
Gráfico 3 C - Volume acumulativo do poro CA3 BJH (LARGER).....	128
Gráfico 4 C - Volume do poro do CA1 BJH (dV/dW).....	129
Gráfico 5 C - Volume do poro do poro do CA2 BJH (dV/dW).....	129
Gráfico 6 C - Volume do poro do poro do CA3 BJH (dV/dW).....	129
Gráfico 7 C - Volume do poro do CA1 BJH (dV/dLog(W)).....	130
Gráfico 9 C - Volume do poro do CA3 BJH (dV/dLog(W)).....	130

Gráfico 1 D - Área acumulativa do poro do CA1 BJH (LARGER).....	132
Gráfico 2 D - Área acumulativa do poro do CA2 BJH (LARGER).....	132
Gráfico 3 D - Área acumulativa do poro do CA3 BJH (LARGER).....	132
Gráfico 4 D - Área do poro do CA1 BJH (dV/dW).....	133
Gráfico 5 D - Área do poro do CA2 BJH (dV/dW).....	133
Gráfico 6 D - Área do poro do CA3 BJH (dV/dW).....	133
Gráfico 7 D - Área do poro do CA1 BJH (dV/Log(W)).....	134
Gráfico 8 D - Área do poro do CA2 BJH (dV/Log(W)).....	134
Gráfico 9 D - Área do poro do CA3 BJH (dV/Log(W)).....	134
Gráfico 1 E - Dessorção do volume acumulativo de poro do CA1 BJH (LARGER).....	136
Gráfico 2 E - Dessorção do volume acumulativo de poro do CA2 BJH (LARGER).....	136
Gráfico 3 E - Dessorção do volume acumulativo de poro do CA3 (LARGER).....	136
Gráfico 4 E - Dessorção do volume de poro do CA1 BJH (dV/dW).....	137
Gráfico 5 E - Dessorção do volume de poro do CA2 BJH (dV/dW).....	137
Gráfico 6 E - Dessorção do volume de poro do CA3 BJH (dV/dW).....	137
Gráfico 7 E - Dessorção do volume de poro do CA1 BJH (dV/dLog(W)).....	138
Gráfico 8 E - Dessorção do volume de poro do CA2 BJH (dV/dLog(W)).....	138
Gráfico 9 E - Dessorção do volume de poro do CA3 BJH (dV/dLog(W)).....	138
Gráfico 1 F - Dessorção da área acumulativa do poro do CA1 BJH (LARGER).....	140
Gráfico 2 F - Dessorção da área acumulativa do poro do CA2 BJH (LARGER).....	140
Gráfico 3 F - Dessorção da área acumulativa do poro do CA3 BJH (LARGER).....	140
Gráfico 4 F - Dessorção da área do poro do CA1 BJH (dA/dW).....	141
Gráfico 5 F - Dessorção da área do poro do CA2 BJH (dA/dW).....	141
Gráfico 6 F - Dessorção da área do poro do CA3 BJH (dA/dW).....	141
Gráfico 7 F - Dessorção da área do poro do CA1 BJH (dA/dLog(W)).....	142
Gráfico 8 F - Dessorção da área do poro do CA2 BJH (dA/dLog(W)).....	142
Gráfico 9 F - Dessorção da área do poro do CA3 BJH (dA/dLog(W)).....	142
Fotografia 1 G - Micrografia do CA1 com pontos destacados para análise de EDS.....	144
Fotografia 3 G - Micrografia do CA3 com pontos destacados para análise de EDS.....	144
Gráfico 1 H - Espectros acoplados de FTIR na região de 4000 a 400 cm ⁻¹	146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - RC e MVC para a casca da castanha carbonizada.....	75
Tabela 2 - RC e MVC para o CA1 em 1 h.....	76
Tabela 3 - RCA e MVCA para o CA2 em 2 h.....	76
Tabela 4 - RCA e MVCA para o CA3 em 3 h.....	76
Tabela 5 - Áreas específicas do CA1, CA2 e CA3 a 800 °C.....	77
Tabela 6 - Volume de poros.....	80
Tabela 7 - Diâmetro de poros.....	80
Tabela 8 - Concentração percentual dos elementos químicos encontrados nos CA1, CA2 e CA3.....	86
Tabela 9 -Percentual de remoção de Cu (II).....	91
Tabela 10 (a) - Resultados percentuais do rendimento e do material volátil do CA2.....	92
Tabela 10 (b) - Resultados percentuais do rendimento e do material volátil do CA2.....	92
Tabela 11 - Densidade aparente do CA2.....	93
Tabela 12 - Densidade real do CA2.....	94
Tabela 13 - pH do CA2.....	95
Tabela 14 - Porosidade do CA2 a 800 °C.....	96
Tabela 15 - Umidade do CA2 a 800 °C.....	97
Tabela 16 - Valores percentuais do conteúdo de cinzas totais do CA2 a 800 °C.....	98
Tabela 17 - Valor percentual do teor de carbono fixo do CA2 a 800 °C.....	99
Tabela 18 - Resultados da titulação de Boehm.....	99
Tabela 19 - Influência do pH na adsorção de Cu (II).....	100
Tabela 20 - Influência do diâmetro da partícula do carvão CA2 na adsorção de Cu (II).....	101
Tabela 21 - Influencia do tempo de contato do CA2 em solução de Cu (II).....	102
Tabela 22 - Influência da concentração inicial de Cu (II).....	103
Tabela 23 - Resultados de parâmetros cinéticos para remoção de Cu (II) para CA2.....	105
Tabela 24 - Resultados de parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção de Cu (II) para CA2.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Absorção Atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	Área específica
KHCO ₃	Hidrogenocarbonato de potássio
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CA	Carvão Ativado
CA1	Carvão ativado da casca da castanha-do-Brasil em 1 hora
CA2	Carvão ativado da casca da castanha-do-Brasil em 2 horas
CA3	Carvão ativado da casca da castanha-do-Brasil em 3 horas
CF	Carbono fixo (%)
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cu	Cobre
CuSO ₄ .5H ₂ O	Sulfato de cobre (II) pentahidratado
DA	Densidade Aparente
DR	Densidade Real
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X
ES	Elétrons secundários
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HCl	Ácido Clorídrico
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KHCO ₃	Hidrogenocarbonato de Potássio
LABMEV	Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura
LCO	Laboratório de Catálise Oleoquímica
LPA	Laboratório de Processos Ambientais
LAPAC	Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MGFSA	Massa dos Grupos Funcionais de superfície Ácida (mmol g ⁻¹)
MCCA	Massa da casca da castanha-do-Brasil calcinado (g)
MCC	Massa da casca da castanha-do-Brasil seca (g)
MCS	Massa da casca da castanha carbonizada (g)
MVC	Conteúdo de material volátil (g)
MVCA	Material Volátil do Carvão Ativado (g)

Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma Brasileira Registrada
P	Porosidade (%)
Pt	Platina
R %	Remoção percentual de cobre (II)
RC	Rendimento em carvão (%)
RCA	Rendimento em carvão ativado (%)
RMCA	Rendimento médio em carvão ativado (%)
TC	Teor de Cinzas (%)
U	Teor de Umidade em base úmida (%)
EPM	Erro Padrão da Média

LISTA DE SÍMBOLOS

$(1/n)$	Coeficiente da equação de Freundlich empiricamente
A	Ampere
Å	Ângstron
μm	Micrometro
Θ	Ângulo de difração
C_e	Concentração final ou de equilíbrio (mg L^{-1})
C_i	Concentração inicial (mg L^{-1})
F	Fatoração do HCl 0,1 mg L^{-1}
k_1	Constante de velocidade de reação de pseudo primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de reação de pseudo segunda ordem
k_L	Coeficiente da equação de Langmuir
k_F	Constante da equação de Freundlich
K_v	Diferença de potencial
M	Massa do material adsorvente (g)
Mesh	Abertura de peneira da série Tyler
pH	Potencial hidrogeniônico
P_0	Pressão relativa do gás (Pa)
P/P_0	Pressão relativa do adsorvato
Q_e	Massa do adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1})
$Q_{\text{máx}}$	Capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1})
R^2	Coeficiente de determinação (%)
R_L	Fator de separação
T	Volume de HCl 0,1 mol L^{-1} consumido nas diferentes soluções filtradas no método de Boehm
T_b	Volume de HCl 0,1 mol L^{-1} para o experimento branco no método de Boehm
V	Volume da solução de Cu (II) (mL)
W	Massa do CA2 (g)
S_{BET}	Área superficial de BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 OBJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO GERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 REVISÃO DE LITERATURA	26
3.1 CASTANHA-DO-BRASIL	27
3.1.1 Generalidades	27
3.1.2 Região de ocorrência	28
3.1.3 Importância e utilidades	28
3.2 METAIS PESADOS	30
3.3 COBRE	33
3.3.1 Fontes minerais	33
3.3.2 Comportamento e Contaminação Ambiental	34
3.3.3 Essencialidade e toxidez	35
3.4 ADSORÇÃO	36
3.4.1 Tipos de Adsorção	37
3.4.1.1 Adsorção Física	37
3.4.1.2 Adsorção Química	38
3.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	40
3.5.1 Isotermas de adsorção	40
3.5.1.1 Isoterma de Langmuir	43
3.5.1.2 Isoterma de Freundlich	44
3.5.1.3 Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	45
3.6 ADSORVENTES	46
3.7 CARVÃO ATIVADO	47
3.7.1 Processos de Ativação	48
3.7.1.1 Ativação Térmica ou Física	48
3.7.1.2 Ativação Química	50
3.7.2 Grupos funcionais do carvão	51
3.7.3 Propriedades do carvão ativado	53
3.7.3.1 Estrutura Cristalina	53
3.7.3.2 Porosidade	54

3.7.3.3 Quanto à Forma.....	54
3.7.3.4 Quanto à dimensão do poro.....	55
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
4.1 COLETA E PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	57
4.2 FLUXOGRAMA DO PROCESSO EXPERIMENTAL	58
4.4 PRODUÇÃO DE CARVÃO	60
4.4.1 Carbonização da casca da castanha-do-Brasil	60
4.4.2 Ativação do CA a 800 °C por 1, 2 e 3 h.....	61
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES CA1, CA2 E CA3	62
4.5.1 Área Superficial Específica.....	62
4.5.3 Porosimetria	62
4.5.4 Difração de Raios-X (DRX)	62
4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS	63
4.5.6 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	63
4.6 ENSAIO PRELIMINAR DE ADSORÇÃO PARA CA1, CA2 E CA3 (SISTEMA BATELADA).....	64
4.7 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CA2.....	65
4.7.1 Densidade Aparente (DA)	66
4.7.2 Densidade Real (DR)	66
4.7.3 pH.....	67
4.7.4 Porosidade em leito fixo (P)	67
4.7.5 Teor de Umidade (U).....	67
4.7.6 Teor de Cinzas (TC)	68
4.7.7 Teor de carbono fixo	69
4.7.8 Grupos funcionais de superfície ácida presentes no Carvão pelo método de BOEHM.	69
4.8 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	70
4.8.1 Influência do pH	70
4.8.2 Influência do Diâmetro da partícula.....	71
4.8.3 Influência do tempo de contato	71
4.8.4 Influência da concentração de equilíbrio	71
4.9 AJUSTES AOS MODELOS MATEMÁTICOS PARA CINÉTICA E ISOTERMA DE ADSORÇÃO	73

4.9.1 Cinética de adsorção.....	73
4.9.2 Isoterma de adsorção.....	73
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
5.1 CARBONIZAÇÃO DA CASCA DA CASTANHA-DO-BRASIL.....	75
5.2 ATIVAÇÃO DO CA A 800 °C POR 1, 2 E 3 HORAS.....	76
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE PARA CA1, CA2 E CA3.....	77
5.3.1 Área Superficial Específica.....	77
5.3.2 Porosimetria.....	80
5.3.3 Difração de Raios-X (DRX).....	81
5.3.4 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e EDS.....	82
5.3.5 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	89
5.4 ENSAIO PRELIMINAR DE ADSORÇÃO PARA CA1, CA2 E CA3 (SISTEMA BATELADA).....	91
5.5 PRODUÇÃO, RENDIMENTO E MATERIAL VOLÁTIL DO CA2.....	92
5.6 CARACTERIZAÇÃO DO CA2.....	93
5.6.1 Densidade Aparente (DA).....	93
5.6.2 Densidade Real (DR).....	94
5.6.3 Potencial Hidrogeniônico (pH).....	95
5.6.4 Porosidade em leito fixo (P).....	96
5.6.5 Teor de Umidade.....	97
5.6.6 Teor de Cinzas Total (TC).....	98
5.6.7 Teor de carbono fixo (CF).....	98
5.6.8 Grupos funcionais de superfície ácida presente no Carvão.....	99
5.7 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	100
5.7.1 Influência do pH.....	100
5.7.2 Influência do Diâmetro da partícula.....	101
5.7.3 Influência do tempo de contato.....	102
5.7.4 Influência da concentração de equilíbrio.....	103
5.8 JUSTE AOS MODELOS MATEMÁTICOS DE CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	104
5.8.1 Cinética de adsorção.....	104
5.8.2 Isoterma de Adsorção.....	106
6 CONCLUSÃO.....	108

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	110
REFERÊNCIAS.....	111
APÊNDICE A	122
APÊNDICE B.....	124
APÊNDICE C.....	127
APÊNDICE D	131
APÊNDICE E	135
APÊNDICE F	139
APÊNDICE G	143
APÊNDICE H	145

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas ambientais está na poluição dos cursos d'água por meio de efluentes industriais que apresentam elevadas concentrações de metais pesados com discordância aos valores máximos permitidos à legislação vigente. A busca por alternativas práticas, eficientes e de baixo custo vem sendo uma constante para contornar esses problemas.

Metais como Hg, Cr, Ag, Cd, Sb, Mn, Cu e Bi estão presentes em resíduos produzidos e despejados por indústrias de diversos ramos de atividades, os quais podem causar efeitos nocivos à saúde do homem, dos animais e das plantações, quando ingeridos ou usados de forma indiscriminada, e, por isso, regem total interesse das autoridades públicas.

Dos vários metais presentes nos resíduos industriais, o cobre é um exemplo de metal que, dependendo do seu estado de valência e alta concentração na água, pode causar potenciais efeitos patogênicos quando ingeridos, doenças gastrointestinais, além de danos aos rins e ao fígado. Algumas das principais fontes de contaminação que contêm esse metal são indústrias de papel, produção de aço, fertilizantes e tintas.

Dentre vários processos empregados para reduzir as concentrações de metais pesados nos efluentes industriais estão: adsorção, troca iônica, separação por membrana e eletroquímica. Sendo que estes, muitas vezes, tonam-se inviáveis economicamente por serem de elevados custos para as indústrias, não sendo prioridade investir em processo que possam afetar o lucro e a produção das mesmas.

A adsorção com carvão ativado é uma operação que apresenta resultados positivos na remoção de íons metálicos. Em razão disso, é crescente a busca por carvão ativado a partir de materiais orgânicos e inorgânicos de baixo custo e eficiente.

Neste trabalho, apresenta-se a produção de carvão ativado termicamente a 800 °C por 1, 2 e 3 h usando como matéria prima a casca da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* L.), que, por sua vez, é um resíduo gerado do beneficiamento da semente, que é utilizada para gêneros alimentícios e cosméticos. Estima-se que para cada 1,0 kg de sementes limpas são gerados aproximadamente 1,4 kg de resíduos, o que depende da conscientização dos responsáveis pela comercialização deste produto dar um destino sustentável a esses resíduos (OLIVEIRA; LOBO, 2002). A proposta de transformar essas cascas em carvão ativado poderá vir a ser um destino ecologicamente viável para esses resíduos.

Neste trabalho, investigou-se a capacidade de adsorção do carvão ativado, proveniente da casca da castanha-do-Brasil, na remoção de cobre (II) de solução sintética preparada em laboratório pelo processo de adsorção. O adsorvente foi caracterizado quanto a sua estrutura

química e física além de serem realizados ensaios experimentais de adsorção em sistema de batelada para obter o estudo da eficiência, do equilíbrio e da cinética do processo.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a produção e a caracterização de carvão ativado, gerado a partir da casca de castanha-do-Brasil e utilizá-lo como adsorvente em processo de adsorção, em batelada, para remoção de cobre (II) presente em uma solução sintética de sulfato de cobre (II).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter o carvão ativado fisicamente, empregando como matéria prima a casca da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa L.*);
- Caracterizar o carvão ativado produzido;
- Estudar as propriedades e estruturas do carvão obtido, visando a sua utilização como adsorvente;
- Determinar a eficiência de adsorção na remoção de cobre (II);
- Determinar os dados de equilíbrio de adsorção;
- Aplicar modelos que melhor descrevam o equilíbrio e a cinética da adsorção de cobre (II).

CAPÍTULO III

REVISÃO DE LITERATURA

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 CASTANHA-DO-BRASIL

3.1.1 Generalidades

A Castanha-do-Pará ou Castanha-do-Brasil é a semente da castanheira (*Bertholletia excelsa* L.) que é uma árvore da família botânica *Lecythidaceae*, do gênero *Bertholletia*, e em consideração à majestade de seu porte denominaram-na *excelsa* (espécie). Logo depois, afirmavam que deveria haver duas espécies a *excelsa* e a *nobilis* (NEVES, 1987). No Brasil, adota-se para classificação *Bertholletia*, para o gênero e *excelsa* para espécie (SOUZA, 1945).

A castanheira é uma árvore de grande porte (fotografia 1), copa emergente, frequentemente atingindo de 50 a 60 m de altura. O tronco é ausente de galhos até perto da copa, ereto e cilíndrico, medindo até 2,5 m de diâmetro à altura do peito e é revertido com uma casca áspera de cor cinza amarronzada com fissuras longitudinais. As folhas são simples e arrançadas alternadamente nos galhos (ARAÚJO, 2008).

Fotografia 1 - Castanheira.

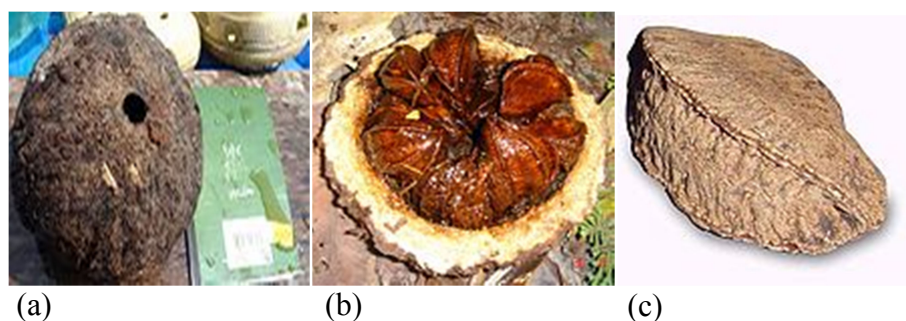


Fonte: CASTANHA-DO-BRASIL, 2012.

É uma espécie encontrada principalmente em solos pobres, estruturados e drenados, argilosos ou argilo-arenosos. Não é encontrada em áreas com drenagem deficiente, dando-se bem em terras firmes e altas. Vegeta naturalmente em clima quente e úmido. Ocorre em áreas onde a precipitação média varia de 1400 a 2800 mm por ano e onde existe um déficit de balanço de água por 2 a 5 meses (ARAÚJO, 2008).

O fruto é um piscídio imperfeito (fotografia 2), conhecido vulgarmente sob o nome de ouriço de forma esférica ou subglobosa, demoram de 12 a 18 meses para madurar devido sua casca espessa. É grande e pesado e constituído por tecido lenhoso e duro. Recoberto por tecido mais frouxo e de cor pardo escuro. O fruto pode variar de 500-1500 g e medir 10 a 15 cm de diâmetro. Normalmente contém 15 a 25 sementes angulosas, de tegumento córceo e rugoso, medindo de 4 a 7 cm (NEVES, 1987). O mesocarpo do fruto é extremamente duro constituído de células pétreas (que tem aspecto ou resistência de pedra); parte superior com uma região diferenciada, correspondendo à zona calicar (camada mais externa do pericarpo do fruto). O opérculo (parte superior de um pixídio que se separa por deiscência transversal) é imergido quando o fruto é bastante velho (SERRANO, 2005).

Fotografia 2 - Fruto ou ouriço (a), fruto aberto (b) e semente ou castanha (c).



Fonte: CASTANHA-DO-BRASIL, 2011.

3.1.2 Região de ocorrência

No Brasil a castanheira é encontrada nos Estados do Pará, Amapá, Acre, Amazonas, Roraima, Rondônia, Maranhão, Tocantins e Mato Grosso (ARAUJO, 2008). As árvores encontram-se espalhadas pelas grandes florestas às margens do Rio Amazonas, Rio Negro, Rio Orinoco, Rio Araguaia e Rio Tocantins (TONINI, 2007).

3.1.3 Importância e utilidades

A exploração de castanha-do-Brasil tornou-se uma das principais atividades econômica na Região Amazônica, desde o declínio da exploração de borracha. Esta atividade vem sustentando milhares de extrativistas e toda uma oligarquia decorrente dessa riqueza (HOMMA, 2004).

A castanha faz parte das riquezas da floresta Amazônica, dentre as espécies vegetais nobres e opulentas, de grande valor econômico. Possui as mais variáveis utilidades, podendo-

se dizer o mesmo do ouriço, que se constitui no epicarpo do fruto, o qual é aproveitado na confecção artesanal de adornos como estojos, cofres, cinzeiros, bijuterias e objetos de fantasia ornamental. O tegumento ou casca da semente é utilizado como combustível de fornalhas de caldeiras das próprias usinas de beneficiamento da castanha, ou como adubo e aterro. Tanto o ouriço, quanto as cascas são considerados bons defumadores de borracha (SOUZA, 1963; MENEZES, 1968).

Protegida pelo tegumento encontra-se a amêndoa, que possui a maior utilidade e valor econômico, servindo para fins alimentícios em decorrência do seu elevado valor nutricional. As amêndoas da castanha são ricas em: bário, bromo, cobalto, césio, magnésio, níquel, rubídio e principalmente em selênio, sendo os três primeiros com níveis maiores do que em outras nozes. Os seus principais ácidos graxos são o palmítico, oléico e o linoléico (DONADIO, MÔRO, SERVIDONE, 2002).

Os levantamentos preliminares da produção nacional dos resíduos da castanha foram descritos com base nos dados fornecidos pelo IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Esses valores são baseados nos registros da castanha em fase de industrialização, ou melhor, limpas ou sem casca. Segundo a estimativa adotada por Oliveira e Lobo (2002) para a produção dos resíduos, cada peso do ouriço bruto que se dá na faixa de 2,4 kg as castanhas contidas no seu interior são em média de 25 em quantidades, para os valores totais temos que para 1,0 kg de castanha limpa, equivale a 1,4 kg de resíduos incluindo as cascas da castanha bruta retiradas. O Quadro 1 apresenta os dados para os cálculos e valores estimados nos exercício de 2010 e 2011 fornecidos pelo IBGE.

Quadro 1- Valores estimados de resíduos da castanha-do-Brasil com base nos valores fornecidos pelo IBGE.

ANOS	PRODUÇÃO DA AMÊNDOA (t)	RESÍDUOS GERADOS (t)
2010	40.357	56.499,8
2011	42.132	58.984,8

3.2 METAIS PESADOS

Os metais pesados constituem um grupo de aproximadamente 40 elementos. Um metal é considerado pesado quando, em sua forma elementar, apresentar uma densidade igual ou superior a 5 g cm^{-3} ou quando seu número atômico for maior que 20. A presença de metais pesados na crosta terrestre é menor que 0,1 % (CAZIÑARES, 2000).

Os metais pesados se encontram divididos em dois grupos (MILIARUM, 2011):

- Oligoelementos ou micronutrientes: São os requeridos em quantidades pequenas por plantas e animais, sendo necessários para que os organismos completem o ciclo vital. Neste grupo se encontram: B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se e Zn.

- Metais pesados sem uma determinada função biológica: que em quantidades elevadas no organismo produzem doenças; são tóxicos e apresentam a propriedade de serem acumulados em organismos vivos. São principalmente: Cd, Hg, Pb, Sb e Bi.

Os metais pesados são considerados poluentes quando ocorre um aumento anormal da concentração desses metais aos níveis normais de formação. Esses metais são largamente usados em eletrônicos, máquinas e artefatos da vida cotidiana assim como em aplicações de alta tecnologia. Neste caso, eles tendem a estender-se no meio ambiente por uma vasta disposição de fontes antropogênicas assim como processos geoquímicos naturais (AMORIM, 2007).

A indústria, de uma forma direta ou indiretamente, é particularmente responsável por problemas ambientais do planeta como o efeito estufa, o buraco na camada de ozônio, a esterilização dos solos, a poluição do ar e das reservas de água. Os cientistas, as instituições internacionais e os governos estão preocupados com os efeitos negativos das atividades industriais no planeta. É por isso que a imposição de estritas regulamentações ambientais aumenta as demandas por novas tecnologias na remoção de metais pesados (GABALLAH e KILBETUS, 1998).

Os metais associados com áreas de desenvolvimento industrial incluem: arsênio, cádmio, cromo, ferro, níquel, chumbo, zinco e mercúrio. O Quadro 2, apresenta os setores industriais que têm uma maior descarga de íons de metais pesados em seus efluentes (VOLESKY, 2001).

Quadro 2 - Setores industriais com maior presença de íons de metais pesados nos efluentes.

INDUSTRIA	METAL
Operação de mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Operação de eletrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento do metal	Cu, Zn, Mn
Geração de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Industria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am
Operações especiais	Hg, Au e metais preciosos

Fonte: VOLESKY, 2001

Alguns setores industriais têm despejado diferentes formas de metais nos mananciais em uma quantidade muito maior que aquela que seria aceitável, causando contaminação ambiental. Os tratamentos convencionais apresentados no Quadro 3 são usados para a remoção de metais dos efluentes líquidos mas, apresentam algumas desvantagens na maioria dos casos os processos são de custo elevado e estes não conseguem remover totalmente os íons metálicos, gerando assim, substâncias tóxicas que necessitam ser eliminadas através do emprego de um novo processo de remoção (BAI e ABRAHAM, 2003; PETRONI et al., 2000). O uso de biomassas em processo de adsorção de metais surge como alternativa aos processos tradicionais, pois estes materiais podem ser acumuladores de metais muito eficientes e de baixo custo. Portanto, as tecnologias baseadas na utilização deste tipo de material oferecem uma boa alternativa frente às tecnologias convencionais de recuperação de metais.

Quadro 3 - Processos tradicionais utilizados no tratamento de efluentes: Vantagens e desvantagens.

PROCESSO	DESVANTAGENS	VANTAGENS
Precipitação Química e Filtração	Para concentrações altas. Separação difícil. Não muito efetiva. Produce lamas.	Simples Baixo custo
Oxidação e redução biológica	Quando sistemas biológicos são utilizados, a taxa de conversão é lenta e sensível ao clima.	Custo Baixo
Oxidação e redução química	Requer agentes químicos	Mineralização
Tratamento Eletroquímico	Aplicado para altas concentrações Custo elevado	Possibilita a recuperação do metal
Osmose reversa	Altas pressões Custo elevado	Efluente puro (para reciclagem)
Troca Iônica	Sensível a presença de partículas Resinas de custo elevado	Efetivo Possível recuperação do metal
Adsorção	Não efetivo para alguns metais	Sorventes convencionais (carvão)
Evaporação	Requer fonte de energia Custo elevado Produção de lama	Obtenção do efluente puro

Fonte: VOLESKY, 2001; ZOUBOULIS, 2004.

3.3 COBRE

O cobre (Cu) é um elemento químico, identificado como elemento de transição, sendo o primeiro do grupo 11 da tabela periódica. Ele é considerado um metal por ser um bom condutor de eletricidade e de calor, apresenta brilho metálico e é duro, resistente e dúctil, também forma ligas com outros metais (LEE, 1999).

Possui o número atômico 29 e massa atômica $63,54 \text{ g mol}^{-1}$. Apresenta quatro estados de oxidação: metálico (Cu^0), íon cuproso (Cu^+), íon cúprico (Cu^{+2}), e íon trivalente (Cu^{+3}). O estado mais comum é o Cu^{+2} , pois quando este é induzido, se liga a compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água, sedimentos e solo (LOPES, 2009).

3.3.1 Fontes minerais

As principais fontes naturais de cobre são provenientes de atividades vulcânicas. Os vulcões liberam partículas contendo cobre para atmosfera, as quais se depositam no solo e nas águas superficiais (PEDROSO e LIMA, 2001). Os teores médios encontrados naturalmente na crosta terrestre são de aproximadamente 55 mg kg^{-1} . A concentração desse elemento varia nas rochas e minerais. As reservas brasileiras (Quadro 4) medidas e indicadas de cobre montam a 11,6 milhões de tonelada de metal contido, representando apenas 1,9 % das reservas mundiais estimadas em 607 milhões de toneladas (ANDRADE, 1997).

Quadro 4 - Dados percentuais das reservas de Cu no Brasil.

RESERVA DE Cu	ESTADOS
65 %	Pará
14,4 %	Goiás
12,2 %	Bahia
7,4 %	Restantes distribuídos pelos Estados do Ceará, Alagoas, Rio Grande do Sul, São Paulo, Minas Gerais, Paraná e Mato Grosso.

Fonte: ANDRADE, 1997.

3.3.2 Comportamento e Contaminação Ambiental

O comportamento ambiental desse elemento em parte ocorre em sua forma iônica Cu^{+2} , que se liga a radicais inorgânicos como água, OH^- , CO_3^{-2} , SO_4^{-2} e a compostos orgânicos como grupos fenólicos e carboxílicos. Os compostos cúpricos e complexos são geralmente solúveis em água de coloração azul ou verde (LOPES, 2009).

Assim como outros metais pesados o cobre tem sua solubilidade controlada por um conjunto de reações químicas que ocorrem na superfície dos colóides (MATTIGOD e PAGE, 1983). Essas reações compreendem fenômenos de adsorção/dessorção, precipitação e complexação. Logo, esses fenômenos podem ocorrer na forma divalente do cobre, que adsorve-se rapidamente a vários óxidos metálicos hidratado, incluindo os de ferro, alumínio e manganês e a adsorção aumenta com elevação do pH (McBRIDE, 1994).

A contaminação ocorre geralmente nas proximidades de áreas industriais ou mineração, existindo casos preocupantes de exposição humana. Esse elemento é amplamente usado pelo homem tanto na indústria quanto na agricultura. Por isso, o seu uso representa problemas sérios de contaminação para o ambiente, principalmente dos corpos hídricos. O cobre em sistemas aquáticos pode ser encontrado nas seguintes formas: Cu^{+2} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$, CuSO_4 , CuCO_3 . A espécie Cu^{+2} em soluções aquosas forma um complexo octaédrico $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+2}$, que é responsável pela coloração azul. Um exemplo típico da presença de cobre em despejo industrial foi a mudança da cor da água para azul do igarapé do Quarenta no município de Manaus (AM) (CLUBE DA QUÍMICA, 2009).

Os teores de Cu encontrados no solo decorrentes das atividades de mineração e o do refino desse metal dependem do tipo de minério e do processo utilizado. Altos níveis de Cu também têm sido encontrados em solo onde há aplicação contínua de fungicida contendo esse elemento (STEVENSON, 1986).

As leis governamentais de controle ambiental determinam valores limites para lançamento de efluentes contendo o metal em estudo através de portarias e resoluções. O Quadro 5 apresenta os valores permitidos de cobre dissolvido em corpos de água determinado pelo CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente)-357 de 17 de março de 2005.

Quadro 5 - Valores máximos permitido de Cu dissolvido em corpos d'água.

CLASSIFICAÇÃO DE CORPOS DE ÁGUA	VALORES PERMITIDOS DE COBRE DISSOLVIDO
Classe 1 água doce	0,009 mg L ⁻¹
Classe 2 água doce	0,009 mg L ⁻¹
Classe 3 água doce	0,013 mg L ⁻¹
Classe 1 água salgada	0,005 mg L ⁻¹
Classe 2 água salgada	7,8 µg L ⁻¹
Classe 1 água salobra	0,005 mg L ⁻¹
Classe 2 água salobra	7,8 µg L ⁻¹
Lançamento de efluente	1,0 mg L ⁻¹

Fonte: CONAMA, 2005.

3.3.3 Essencialidade e toxidez

O cobre apresenta um papel funcional nos seres humanos, o qual se encontra distribuído em praticamente todo organismo sob diferentes concentrações. As atividades protéicas, como a tirosinase, a citocromo oxidase e a ceruloplasmina, são basicamente regidas pelo cobre. Apesar da grande importância no corpo humano, seu excesso no organismo é nocivo, pela interferência nas atividades catalíticas normais de algumas enzimas. O metal é encontrado em carnes, frutos-do-mar, em muitos vegetais, cereais e nozes. Estima-se que, na dieta, são necessários de 2 a 5 mg de cobre por dia (SARGENTELLI et al, 1996). O alimento que contém cobre é digerido no aparelho digestivo do indivíduo.

O cobre assimilado é, então, distribuído para os tecidos, soro, glóbulos e fígado. Esse processo é chamado de fluxo normal de cobre. Pequenas mudanças podem ser desprezíveis e não leva a maiores complicações. Todavia, grandes alterações podem provocar graves distúrbios e até doenças. Essas últimas podem ser decorrentes tanto do excesso como também da falta de cobre, causando a hiper e hipocupremia, respectivamente. A mais conhecida enfermidade decorrente dos distúrbios do metabolismo do cobre é a degeneração hepatolenticular ou doença de Wilson que, a primeira vista, parece tratar-se de um caso de hipercupremia. Os sintomas apresentados pelos pacientes são: peso do lado direito do corpo (dilatação da cápsula do fígado), dores ao correr e andar (alterações musculares), mudança na cor da pele para amarela (alteração da função bioquímica do fígado), e tremores fortes nos dedos (alterações nervosas) (SARGENTELLI et al, 1996). Os sintomas da doença de Wilson

caracterizam-se pela precipitação do metal nas córneas e pela destruição do fígado e do tecido nervoso (BEZERRA, 1995; WAGGONER et al., 1999).

O metabolismo do cobre pode ser considerado como um fator de risco, a epilepsia, o melanoma e a artrite reumatóide são também alguns exemplos que justificam as controvérsias e discussões da comunidade científica com relação ao papel real deste metal no organismo humano. A epilepsia é uma afecção que, além de incidir no homem, ocorre em vários animais, consistindo em distúrbios de consciência, movimentos musculares involuntários e perturbações no sistema nervoso. O melanoma é um tipo de câncer maligno que aparece em forma de mancha preta, podendo levar à cegueira e à morte. A artrite reumatóide é uma doença de natureza imunológica, definida como afecção que atinge as articulações, vários órgãos e sistemas, como: coração, pulmão e rins. Essas três enfermidades apresentam em comum o fato de provocarem alterações generalizadas e aumentarem a concentração de cobre no plasma sanguíneo, podendo ser consideradas, portanto, como casos de hipercupremia (SARGENTELLI et al., 1996).

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e efluentes, na purificação e desidratação de gases e como meios de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros meios de separação (BORBA, 2006).

Adsorção ocorre quando as moléculas que se acumulam ou são adsorvidas na interface sólido/líquido são denominadas adsorvato, enquanto que o material sólido é adsorvente, esse acúmulo na superfície de um sólido em solução ocorre devido à ação de forças de superfícies não balanceadas (DI BERNARDO, 2005). Esse fenômeno acontece quando uma superfície é colocada em contato com uma solução. O sólido é denominado adsorvente e a solução que começa a ser adsorvida é o adsorbato (PERUZZO, 2003). A capacidade de adsorção está diretamente relacionada com a superfície total do adsorvente, pois quanto maior é a superfície, maior será a intensidade das forças não balanceadas disponíveis para adsorção (RAMALHO, 1977).

Esse fenômeno ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície, para dentro, a qual deve ser balanceada. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução com que estejam em

contato (CIOLA, 1981; BARROS, 2001; VASQUES, 2008). Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas (CAMARGO et al., 2005), tais como:

- Ligações de Hidrogênio;
- Interações Dipolo-Dipolo;
- Forças de van der Waals.

3.4.1 Tipos de Adsorção

De forma geral, se identificam dois tipos de adsorção: fisiossorção ou adsorção física e quimiossorção ou adsorção química. Contudo, não é fácil diferenciar entre os dois tipos de adsorção em certos casos, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente e pode se ter situações intermediárias (SOARES, 1996).

3.4.1.1 Adsorção Física

Se a ligação é fraca, ao nível de forças de Van der Waals (atração como a de moléculas no estado líquido), a adsorção é conhecida como adsorção física ou fisiossorção (FOUST et al, 1982).

As forças que originam a adsorção física podem ser classificadas como (BRANDÃO, 2006):

- Forças eletrostáticas entre partículas carregadas (íons) e entre dipolos permanentes, quadrupolos e multipolos superiores;
- Forças de indução entre um dipolo permanente (ou quadrupolo) e um dipolo induzido;
- Forças de atração (também chamadas de forças de dispersão);
- Forças de repulsão de curto alcance.

Essas interações têm um longo alcance, apesar de fracas, sendo que a energia liberada quando uma partícula é assim adsorvida é da mesma magnitude da entalpia de condensação. Nesse caso, essa energia liberada pode ser adsorvida na forma de vibrações do retículo e dissipada por efeito térmico, de forma que essa energia é gradualmente perdida e a partícula finalmente adsorve na superfície através de um processo também conhecido como acomodação. A entalpia de fisiossorção pode ser medida pelo aumento da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida, e valores normalmente observados próximos de 20 kJ mol^{-1} . Essa variação de entalpia não é suficiente para que ocorra quebra de ligações, de

modo que uma partícula assim adsorvida preserve sua identidade, embora possa ocorrer distorção na sua estrutura devido à proximidade da superfície do adsorvente (ATKINS, 1997).

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorvato é, portanto, inalterada (FERNANDES, 2005). As moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície e não se limita apenas a uma camada, ou seja, podem formar-se camadas moleculares sobrepostas. O equilíbrio é alcançado em menor tempo que na adsorção química e o aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida (CIOLA, 1981). É uma interação reversível, uma vez que a energia requerida para a dessorção é pequena (BORBA, 2006).

3.4.1.2 Adsorção Química

Quando o sólido é, por exemplo, iônico e a molécula que se adsorve é polarizável, a ligação formada é forte, e passa a ser conhecida como adsorção química ou quimissorção. (FOUST, 1982). A adsorção pode ser resultante da ligação química entre o sólido adsorvente e o adsorvato presente na fase fluida. Essa ligação ocorre pela troca ou compartilhamento de elétrons, como ocorre em uma reação química, com elementos como complexos ou íons metálicos, ligados à superfície do material sólido, resultando na formação de pelo menos um novo componente químico (BORBA, 2006). Neste caso, as forças envolvidas são forças químicas específicas para a associação e formação de complexo, para a formação de ligações químicas livres, para as quais a ponte de hidrogênio seja talvez o melhor exemplo (BRANDÃO, 2006).

Na adsorção química o adsorvato é fixado mais fortemente à superfície do adsorvente através de interações fortes (geralmente covalentes ou iônicas), e tendem a ocupar sítios que maximizem seu número de coordenação com o substrato. O adsorvato sofre uma mudança química que é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos. Geralmente envolvem apenas a primeira camada. A entalpia de quimissorção é muito maior que a observada na fisissorção, apresentando valores da ordem de 200 kJ mol^{-1} (BRANDÃO, 2006). Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorvato do adsorvente (FOUST, 1982).

A adsorção química pode ser ativada ou não ativada (CIOLA, 1981). É dita ativada quando a taxa de adsorção varia com a temperatura, segundo equação semelhante à de Arrhenius; e não ativada quando a taxa de ativação é muito pequena e a adsorção ocorre rapidamente (PERUCH, 1997).

Quadro 6 - Principais características entre a adsorção física e química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Causada por forças de Van der Waals	Causadas por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
Baixo calor de adsorção (menor que 2-3 vezes o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (maior que 2-3 vezes o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Significante apenas a baixa temperatura	Possível sob grande faixa de temperatura
Mono ou multicamada	Somente monocamada
Sem transferência de elétrons embora possa ocorrer polarização	Com transferência de elétrons e formação de ligação química com a superfície
Rápida, pouco ativada e reversível	Instantânea, mas ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem dissociação das espécies envolvidas	Normalmente ocorre dissociação

Fonte: RUTHVEN, 1984.

3.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os adsorvatos são mantidos na superfície por vários tipos de forças químicas, tais como: pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals. Se a reação é reversível, como ocorrem com muitos compostos adsorvidos em carvão ativado, as moléculas continuam acumulando na superfície do carvão até que a taxa de reação direta (adsorção) seja igual a taxa de reação reversa (dessorção). No momento em que se estabelecem essas condições, o equilíbrio é alcançado e não ocorrerá acumulação futura (SNOEYINK, 1990).

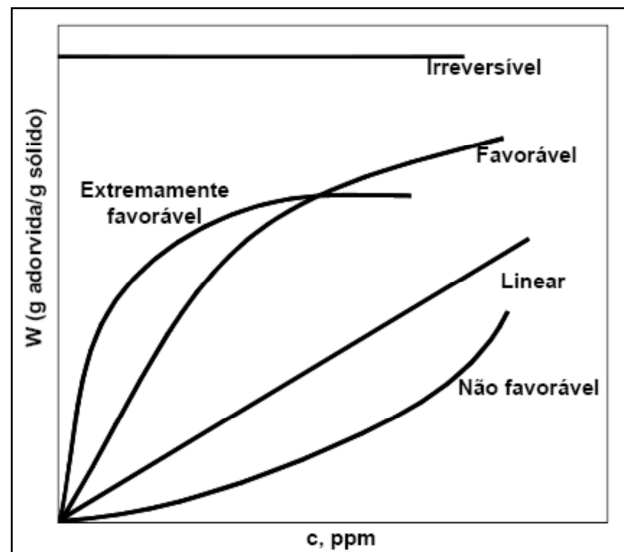
Em um processo de adsorção por batelada, por exemplo, certa massa (m) de carvão ativado é misturada com dado volume (V) de uma solução de soluto (adsorvato) com uma concentração inicial (C_0). A mistura do carvão com a solução é então agitada até que o equilíbrio seja atingido, onde a concentração final será a concentração de equilíbrio (C_e), e a massa do soluto adsorvida por unidade de massa do carvão será (Q_e) (LETTERMAN, 1999).

3.5.1 Isotermas de adsorção

A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente depende da pressão (quando gases), da concentração (quando líquidos) e da temperatura. Quando em um processo a capacidade de adsorção varia com a pressão a temperatura constante é possível a obtenção de curvas denominadas isotermas.

A quantidade de adsorvato que o adsorvente pode acumular é uma das suas mais importantes características. A isoterma de adsorção é a relação entre a razão quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (Q_e) e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (C_e), sob temperatura constante (PERRY e CHILTON, 1997). A Figura 1 apresenta os tipos de isotermas de adsorção.

Figura 1- Formas comuns de uma isoterma de adsorção.

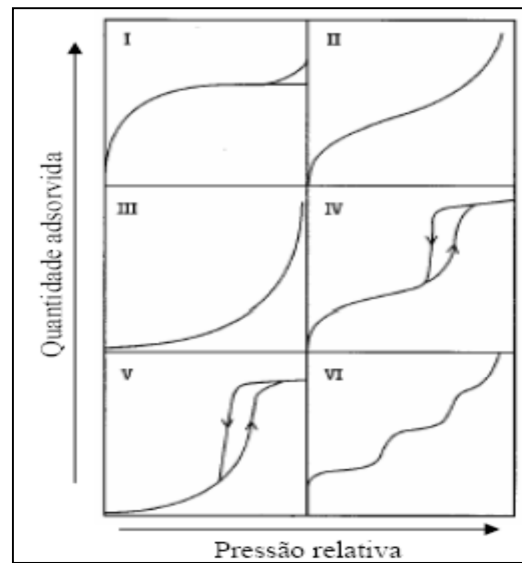


Fonte: BARROS et al, 2000.

A forma das isotermas de adsorção vai depender da natureza do adsorvato. Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (BARROS et al, 2000).

As isotermas de adsorção têm uma ampla variedade de formas. Apenas os sistemas gás-sólidos proporcionam exemplos de todas as formas e nem todas ocorrem frequentemente. A maioria desses sistemas pode ser convenientemente agrupada em seis classes na IUPAC. Não é possível prever a forma de uma isoterma para um dado sistema, mas algumas formas estão associadas com propriedades especiais do adsorvente e do adsorbato (RAMOS, 2005).

Figura 2 - Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: GREG e SING (1982); WEBB e ORR (1997).

O Tipo I é a do tipo Langmuir e é característica de adsorventes com poros extremamente pequenos (0,8 nm a 1,8 nm). Baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa. A isoterma do tipo II corresponde à formação de multicamadas de moléculas do adsorvato na superfície do sólido, 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. E por fim, a isoterma do tipo VI é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme que é bastante rara, onde a adsorção ocorre em etapas (ROCHA, 2006).

O caso limite de uma isoterma favorável é conhecido como adsorção reversível, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração do fluido no equilíbrio. Na isoterma sem inflexão a parte próxima a origem pode ser linear (isoterma de Langmuir), ou pode tender para a horizontal ou vertical (isoterma de Freundlich) (RAMOS, 2005).

3.5.1.1 Isoterma de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir (1918) é o mais simples para representação das isotermas de adsorção, e corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada. Para esse modelo devem ser feitas algumas considerações como:

- Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e bem definido de sítios;
- Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
- A energia de adsorção é equivalente para todos os sítios;
- Quando uma molécula encontra-se adsorvida, não há interações desta com as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (ÖZER e ÖZER, 2003).

O modelo proposto por Langmuir tem forma geral conforme a Equação (1) (BRANDÃO, 2006).

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (1)$$

Que pode ser expressa na forma linearizada pela Equação (2).

$$(C_e/Q_e) = (1/Q_m k_L) + (1/k_L) C_e \quad (2)$$

O parâmetro de equilíbrio R_L , conhecido como fator de separação, permite avaliar a forma da isoterma de adsorção se ela é: irreversível ($R_L=0$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L=1$) e desfavorável ($R_L=1$) e pode ser calculado pela Equação (3) (SOUZA, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L Q_m} \quad (3)$$

Em que:

q_e : é a quantidade adsorvida na fase sólida ($\text{mg}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$),

C_e : é a concentração no equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}),

q_0 : é um parâmetro de Langmuir que representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada ($\text{mg}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$) e

K_L : é a constante do modelo (L mg^{-1}) equivalente à constante de equilíbrio químico em reações.

3.5.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo empírico proposto por Freundlich (1962) considera a existência de uma estrutura de multicamada, e não prevê a saturação da superfície. Este modelo é aplicado somente abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação) a partir da qual ocorre a concentração ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é significativo (SUZUKI, 1990). O modelo é dado pela Equação (4) (SUZUKI, 1990):

$$Q_e = k_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Que pode ser expresso na forma linearizada pela Equação (5):

$$\ln Q_e = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln(C_{eq}) \quad (5)$$

Q_e : é a quantidade adsorvida na fase sólida (mg g^{-1} de adsorvente) e

C_{eq} : é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1})

Os parâmetros empíricos de Freundlich são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como, a temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema a ser estudado. As constantes estão relacionadas à distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. O expoente “n” fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo os valores de “n” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favorável (LATINI, 2006).

3.5.1.3 Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

O termo BET é originário do sobrenome dos seus autores Brunauer, Emmet e Teller que, em 1938, propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir e introduzindo algumas hipóteses simplificadoras, admitindo a possibilidade de que uma camada é capaz de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra (SOARES, 2001). Considera que cada molécula adsorvida na superfície do adsorvente proporciona um segundo sítio para uma segunda camada de moléculas, sucessivamente (PERUZZO, 2003).

O modelo de BET é baseado nas restrições descritas a seguir:

- A adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis;
- O equilíbrio é alcançado para cada camada;
- Além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação, no caso da adsorção em fase gasosa, ou precipitação, no caso da adsorção em fase líquida (PERUCH, 1997).

A isoterma de BET pode ser escrita pela Equação (6) (BANSAL e GOYAL, 2005):

$$V_a = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (6)$$

Que pode ser expresso na forma linearizada pela Equação (7) (BANSAL e GOYAL, 2005).

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (7)$$

$$V_m = \frac{1}{S + 1} \quad (8)$$

Em que:

V_a = volume de gás adsorvido na pressão P (L);

V_m = volume de gás requerido para formar a monocamada (L);

C = uma constante;

P_0 = pressão de saturação do gás (Pa);

$\frac{P}{P_0}$ = Pressão relativa do adsorvato.

3.6 ADSORVENTES

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, apresentando uma área superficial elevada para uma dada massa. A superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre adsorventes e adsorbatos (FRANCHI, 2004).

Os adsorventes podem ser classificados conforme o tamanho dos poros e de acordo com sua polaridade. O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente, portanto, a distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente (BRANDÃO, 2006).

Dentre os adsorventes mais utilizados comercialmente encontram-se o carvão ativado, Zeólitas, sílica gel, alumina ativada, devido as suas elevadas áreas superficiais. Para aplicações tecnológicas é desejável que os materiais adsorventes tenham áreas superficiais maior ou igual a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SCHNEIDER, 2007).

O motivo que desfavorece a procura desses adsorventes é seu custo muito elevado. O carvão ativado, por exemplo, é muito eficaz para remoção de contaminantes de água residuária, entretanto seu custo elevado promove a busca de alternativa por adsorventes de baixo custo e com eficiência significativa. De modo geral, o carvão ativado, que é uma forma de carbono puro de grande porosidade, esse pode ser macroporoso, mesoporoso e microporoso. Em função disso, apresenta notáveis propriedades de adsorção, estas atribuídas à sua área superficial.

3.7 CARVÃO ATIVADO

Carvão ativado ou carbono ativado (CA) é o nome geral dado a um grupo de materiais carbonáceos produzidos para ter uma porosidade altamente desenvolvida e elevada área superficial. Devido à sua grande capacidade de adsorção, é um material que tem sido muito utilizado como adsorventes para purificar, desintoxicar, filtrar, descolorir, separar ou concentrar materiais líquidos e gasosos, em áreas diversas como alimentícias, farmacêuticas, química, petrolífera, nuclear e automotiva, também é aplicado em tratamento de águas residuais das indústrias e no processo de potabilidade da água (BANSAL e GOYAL, 2005).

O CA basicamente é composto de 87 a 97 % de carbono, mas também possui outros elementos como o oxigênio, o hidrogênio, o enxofre e o nitrogênio. A proporção de cada um destes elementos depende do precursor vegetal utilizado na sua fabricação (JANKOWSKA et al, 1991). Ele também pode apresentar substâncias e compostos inorgânicos em quantidades que podem variar de 1 a 20 %, mas essas são normalmente retiradas, através de lavagem com ácidos minerais. As propriedades adsorptivas de um CA estão diretamente associadas às suas características físico-químicas, tais como área superficial específica, estrutura de poros, grupos superficiais presentes, etc. (LÓPEZ et al, 1999).

O carvão ativado pode ser obtido, basicamente, de qualquer precursor rico em carbono, seja de origem vegetal, como madeira, de origem animal, como ossos, ou de origem sintética, como resinas fenólicas, furfurílicas, poliacrilonitrila, etc. Para que o precursor possa ser utilizado para a produção de CA deve apresentar algumas características, tais como: não fundir na temperatura de carbonização, ter baixo conteúdo de matéria inorgânica, baixa degradação durante estocagem e fácil ativação com alto rendimento.

3.7.1 Processos de Ativação

A primeira etapa de preparação de um carvão ativado é a carbonização. Durante a carbonização da matéria prima, ocorre a condensação de compostos aromáticos polinucleares e a quebra dos grupos da cadeia química resultando em um resíduo de carbono. Neste meio, ocorrem reações cruzadas ligadas que inibem o desenvolvimento da estrutura pré-grafite (YANG, 2003). Na ativação dos carvões podem ser empregados dois métodos: a ativação por processo químico ou a ativação por processo térmico, também chamado de físico.

3.7.1.1 Ativação Térmica ou Física

Na ativação térmica o CA é produzido a partir de material já carbonizado, ou seja, de um precursor já tratado termicamente. A carbonização, ou pirólise do precursor orgânico é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 400 a 800 °C sendo um dos passos mais importantes na produção do CA, pois é nessa etapa que ocorre a formação da estrutura porosa mais rudimentar da matéria (DI BERNARDO, 2005). A carbonização envolve a remoção de espécies não carbonáceas e a produção de massa carbônica. Neste estágio o material carbonáceo possui estrutura de poros rudimentar, poros cheios de produtos de decomposição do próprio carvão e obstruídos por carvão amorfo. Este material amorfo reage durante a etapa da ativação, o que resulta na abertura dos poros obstruídos e na criação de novos poros.

O material carbonizado é ativado em temperaturas que podem variar de 600 a 1200 °C em fluxo de vapor de água ou gás carbônico, ou mesmo uma mistura dos dois, por tempos entre 1 a 10 h. A gaseificação remove o material carbonáceo do interior das partículas resultando na criação e desobstrução dos poros já existentes, levando a um desenvolvimento da estrutura porosa do material.

A oxidação do carvão é um processo heterogêneo complexo que abrange o transporte de reagentes da superfície das partículas, sua difusão através dos poros, quimissorção sobre a superfície do poro, reação com o carbono, dessorção dos produtos da reação e difusão destes produtos até a superfície das partículas (DI BERNARDO, 2005).

As reações envolvidas na ativação térmica utilizando-se vapor de água são basicamente as seguintes (SMÍSEK e CERNÝ, 1970):



As Equações 9 e 10 são referentes aos processos de ativação térmica com H_2O e CO_2 , respectivamente. É interessante notar que ambas são reações endotérmicas. Esta característica é muito importante porque possibilita um controle sobre a reação.

A Equação 11 mostra a oxidação do carvão pelo oxigênio. É possível ativar um carvão utilizando oxigênio, mas como a reação é altamente exotérmica, é difícil realizar uma oxidação controlada do carvão.

Devido a natureza endotérmica das reações de ativações, as partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes. A energia para o processo de ativação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta dependendo do tipo de forno empregado (BILBÃO et al, 1989).

Para o processo de ativação física, são utilizadas, geralmente, como oxidantes, vapor d'água e CO_2 . As reações gás-sólido no processo são descritas através das seguintes etapas (CLAUDINO, 2003):

- Difusão de reagente para a superfície externa do sólido;
- Difusão do reagente pelos poros internos do sólido;
- Adsorção do reagente pela superfície interna do sólido;
- Reação na superfície do sólido;
- Dessorção do produto da superfície interna do sólido;
- Difusão dos produtos pelos os poros internos do sólido;
- Difusão dos produtos da superfície externa do sólido.

3.7.1.2 Ativação Química

Na ativação química a carbonização e ativação ocorrem em uma única etapa onde o precursor vegetal impregnado com um agente químico adequado (H_2SO_4 , H_3PO_4 , ZnCl_2 , hidróxidos de metais alcalinos) é carbonizado.

A grande vantagem da ativação química está relacionada ao baixo custo energético, temperaturas próximas a $600\text{ }^\circ\text{C}$, e à alta eficiência do processo. São encontrados na literatura diversos trabalhos de ativação química por agentes inorgânicos tais como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e ZnCl_2 , que têm sido utilizados na ativação de precursores de resíduos agrícolas.

As reações envolvidas na ativação química ainda são alvo de muita discussão, apesar das conclusões levarem a poucos avanços quanto à explicação do processo de ativação. Sabe-se que o ZnCl_2 e o H_3PO_4 catalisam algumas reações de formação e liberação de água, furanos, etc, (JAGTOYEN, 1993) bem como reações de clivagem e formação de ligações cruzadas nos fragmentos do material carbônico.

Alguns autores, afirmam que no processo de ativação onde são utilizados H_3PO_4 e ZnCl_2 , o tamanho dos poros está correlacionado ao diâmetro das moléculas do agente ativante (RODRIGUEZ, 1998).

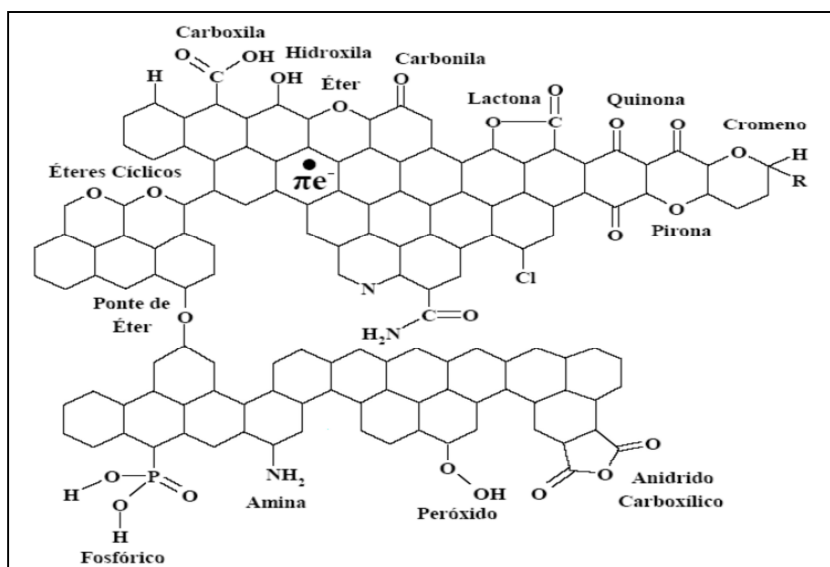
3.7.2 Grupos funcionais do carvão

A química superficial dos materiais carbonosos depende essencialmente de seu conteúdo de heteroátomos, principalmente de seu conteúdo em complexos de oxigênio. Estes determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas gráficas (MORENO e CASTILLA, 2004).

Na superfície do carvão existem características químicas ácidas e básicas; as ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. De outro lado, as funções como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão (RAMÓN et al, 1999).

As características químicas superficiais dos materiais carbonosos são determinadas pela acidez ou basicidade, que podem ser alteradas quando na fase líquida ou gasosa em tratamento existir agentes oxidantes. Estes tratamentos fixam certa quantia de complexos com oxigênio na superfície do adsorvente, como carboxila, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres, que tornam o material carbonoso mais ácido e hidrofílico, diminuindo o pH até sua estabilização e aumentando sua densidade de carga superficial (CASTILLA e RAMON, 2000).

Figura 3 - Principais grupos funcionais encontrados em CA.



Fonte: MESQUITA, 2008

Os carvões com propriedades superficiais ácidas possuem a propriedade de troca de cátions enquanto os com propriedades superficiais básicas têm o comportamento de troca de ânions (BOEHM, 1994).

Os grupos mostrados na Figura 3 são formados nas fronteiras das camadas de grafeno do CA. Os átomos de carbono das fronteiras podem se ligar a diferentes proporções de heteroátomos, sendo os mais comuns o oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre (PURI, 1970 e LEON e RADOVIC, 1992). A presença desses átomos na estrutura dos CAs torna a superfície desse material mais heterogênea, o que altera a deslocalização eletrônica, em função da diferença de eletronegatividade relativa entre o carbono e os heteroátomos, diretamente ligados a esse átomo. A introdução de heteroátomos na superfície do CA é interessante, pois possibilita modificar as interações da matriz carbônica com outros compostos (BRENNAN et al, 2001). Dessa forma, a presença de heteroátomos diminui o caráter hidrofóbico do CA, referente à sua estrutura grafítica. Esses grupos oxigenados formam centros adsorventes para moléculas de água, aumentando, assim a caráter hidrofílico do CA.

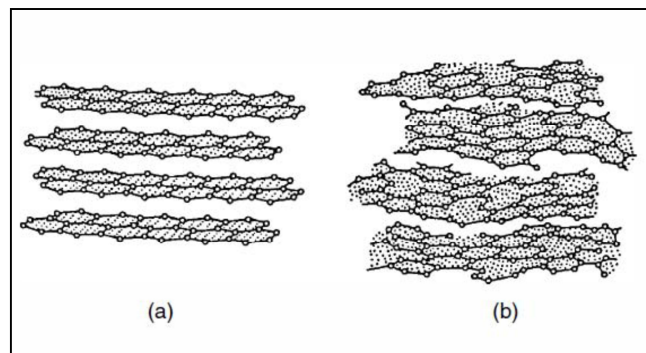
A identificação dos grupos funcionais pode ser feita por métodos qualitativos e quantitativos. Os métodos qualitativos, tais como, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de dessorção térmica e Raman. As quantitativas são usadas mais como estimativas como exemplo, as medidas eletrocinéticas e as titulométricas, esta última que foi desenvolvida por Boehm (1994), na qual o carvão reage com uma série de bases e a quantidade de base neutralizada é mensurada (BOEHM, 2002; OLIVEIRA e FRANCA, 2008).

3.7.3 Propriedades do carvão ativado

3.7.3.1 Estrutura Cristalina

A formação da estrutura cristalina do carvão ativado começa no início do processo de carbonização da matéria-prima onde os elementos hidrogênio e oxigênio são removidos inicialmente na forma gasosa, por decomposição pirolítica. Na sequência, os átomos de carbono elementar são liberados, agrupando-se em formações cristalográficas organizadas, semelhantes à estrutura do grafite, conhecidas como cristallitos grafiticos elementares, mas contendo alguns desvios. A estrutura ordenada do grafite com tais desvios é chamada de estrutura turboestrática (JANKOWSKA et al, 1991). As duas estruturas são ilustradas na Figura 4.

Figura 4 - Comparação da rede cristalina tridimensional do grafite (a) e estrutura turboestrática (b).



Fonte: BANSAL e GOYAL, 2005.

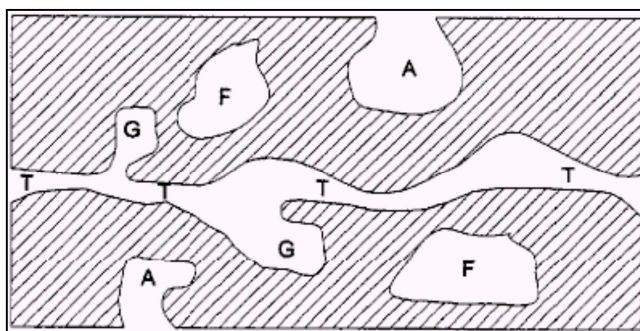
3.7.3.2 Porosidade

O desempenho de um Carvão Ativado está relacionado com sua superfície química e com sua estrutura de poros que gera uma enorme área superficial. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura da porosidade do material. O termo porosidade significa o volume específico de todos os poros (volume dos poros por grama do adsorvente). Com base nas propriedades de adsorção, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação para os poros, conforme apresentado a seguir (SOARES, 2001; FERNANDES, 2005).

3.7.3.3 Quanto à Forma

Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos com comunicação com superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado, conforme é representado na Figura 5. Se um poro aberto é tal que permite um fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte (SOARES, 2001; FERNANDES, 2005).

Figura 5 - Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto a forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.



Fonte: GREG & SING (1982).

3.7.3.4 Quanto à dimensão do poro

Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC (1982), propõe a seguinte classificação para os poros (SOARES, 2001; FERNANDES, 2005; YANG e LUA, 2003):

Quadro 7 - Classificação dos poros quanto à dimensão.

Tipo de poro	Diâmetro Médio	Função Principal
Microporos primário e secundário	Φ_m menor que 0,8 nm e entre 0,8 e 2 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	Φ_m entre 2 e 50 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	Φ_m maior que 50 nm	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Fonte: IUPAC, 1982.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 COLETA E PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE

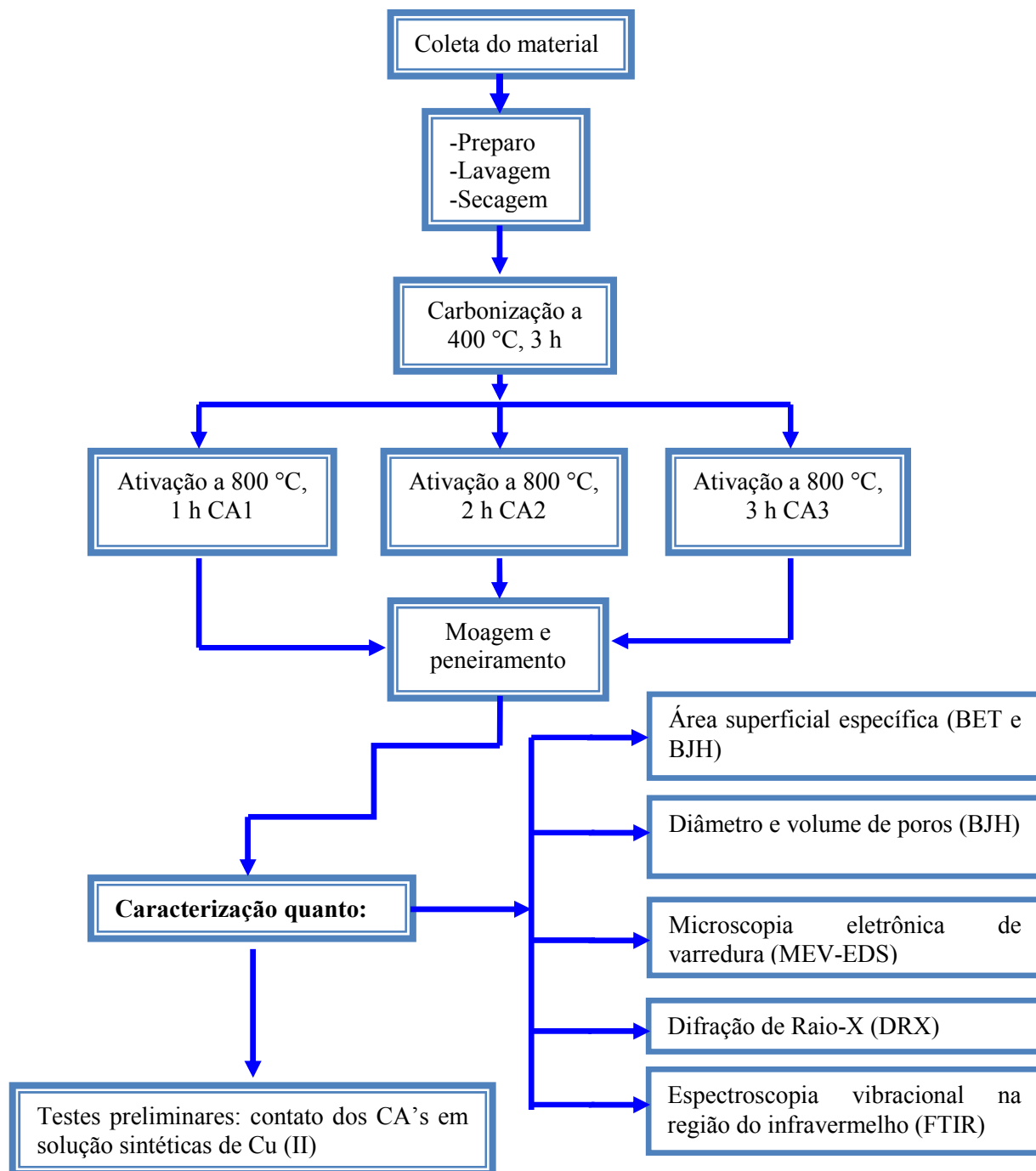
A matéria prima utilizada na produção do carvão ativado, casca da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*), foi coletada em uma fábrica situada no Distrito de Outeiro Belém-PA, sendo que a biomassa em casca coletada para os experimentos foi de aproximadamente de 5 kg.

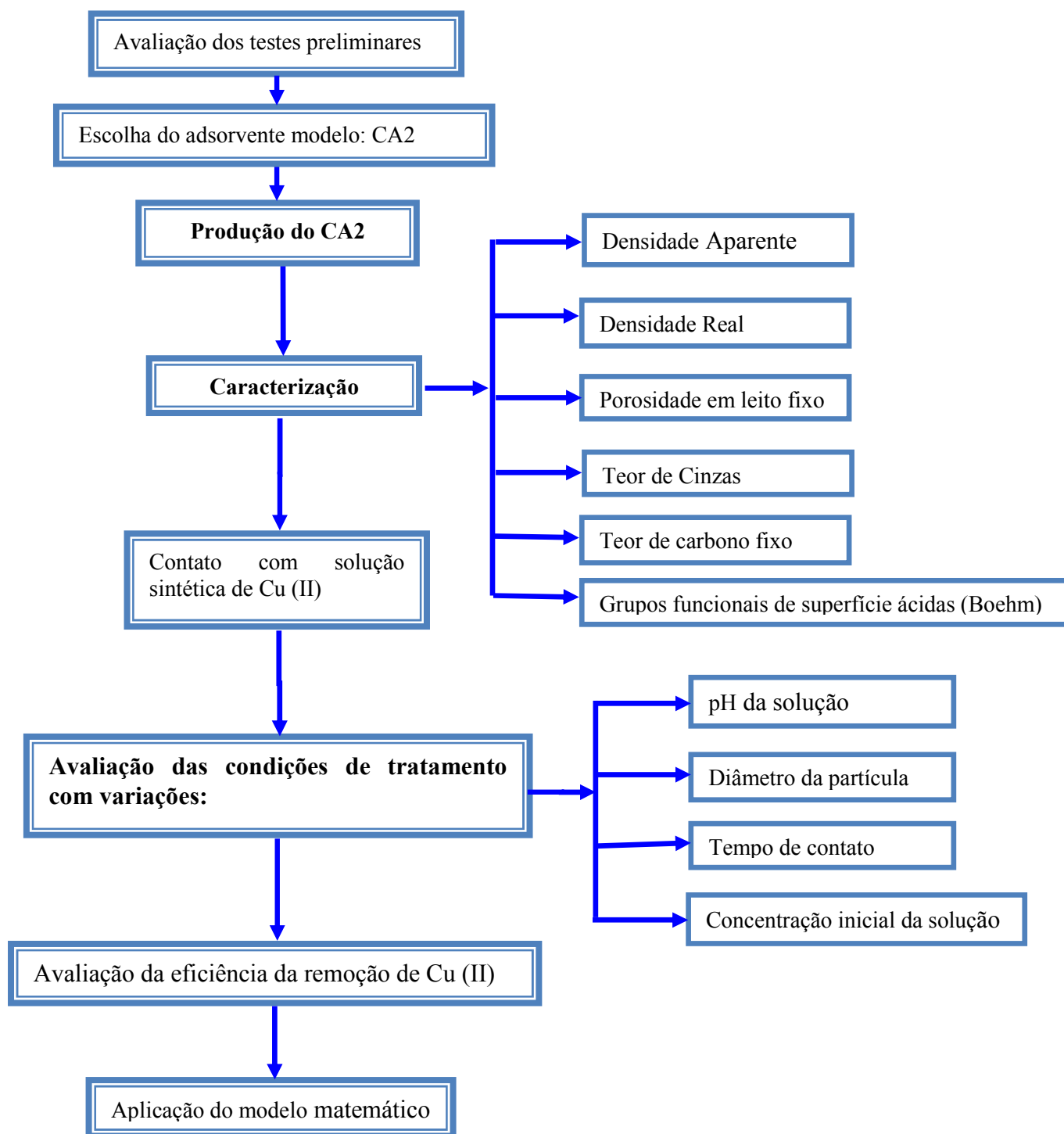
Em primeiro instante, esse material foi selecionado, lavado em água corrente e posteriormente secado em estufa (de secagem e esterilização) modelo 315 SE da FANEM de circulação de temperatura de $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5$ por 24 h. Após a secagem, o material foi carbonizado em forno elétrico do tipo Mufla da marca QUIMIS e modelo Q318M 24 a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 h no Laboratório de Processos Ambientais (LPA) pertencente ao Laboratório de Engenharia Química (LEQ) do Instituto de Tecnologia (ITEC) da Universidade Federal do Pará (UFPA), onde foi realizada a maioria dos ensaios experimentais citados a seguir.

Para o teste preliminar, foram utilizados três tempos de ativação 1, 2 e 3 h a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, os carvões produzidos receberam as respectivas codificações CA1, CA2 e CA3. Após a carbonização, as amostras de carvão foram submetidas à caracterização da sua superfície pelas seguintes análises: área superficial específica (pelo método BET), diâmetro e volume de poros (pelo método BJH), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS). Em seguida, foram realizados os ensaios de adsorção em solução de cobre (II) com objetivo de escolher um dos tempos de ativação e assim, produzir e caracterizá-lo de acordo com as normas técnicas.

4.2 FLUXOGRAMA DO PROCESSO EXPERIMENTAL

Fluxograma 1 - Fluxograma da metodologia aplicada na produção do carvão ativado da casca da castanha-do-Brasil.





4.4 PRODUÇÃO DE CARVÃO

4.4.1 Carbonização da casca da castanha-do-Brasil

Primeiramente, para preparar o sistema, utilizaram-se dois vasos cerâmicos vazios com 10,8 cm e 11,8 cm de altura e diâmetro, respectivamente, onde foram inseridas as cascas previamente limpas e secas. Para medir a massa, utilizou-se balança semianalítica da marca GEHAKA, modelo BG-4000. Calculou-se a massa da casca da castanha seca a partir da seguinte Equação (12).

$$MCC = M_2 - M_1 \quad (12)$$

Onde: M_1 : massa do vaso cerâmico vazio; M_2 : massa do vaso mais a casca da castanha e MCC: massa da casca da castanha do Brasil seca.

O vaso contendo a casca da castanha foi inserido em um forno tipo Mufla, onde a temperatura de carbonização foi de 400 ± 1 °C, por um período de 3 h, tempo médio de 29 min e velocidade média de aquecimento de 17 °C min^{-1} até a estabilização da temperatura. Ao encerrar o tempo de carbonização do material, a Mufla foi desligada e assim o vaso foi retirado e pesado no dia seguinte. Para obter a massa do material carbonizado, utilizou-se a seguinte Equação (13):

$$MCS = M_2 - M_3 \quad (13)$$

Onde: M_3 : massa do vaso cerâmico mais a casca da castanha carbonizada; MCS: massa da casca da castanha carbonizada.

Com esses dados, pôde ser determinado o rendimento em carvão (RC) e o conteúdo de material volátil (MVC).

Os cálculos do rendimento em carvão (RC) e do conteúdo de material volátil (MVC) foram obtidos através das equações (14) e (15), respectivamente (RAMOS, 2005).

$$RC(\%) = \frac{MCC}{MCS} \times 100 \quad (14)$$

$$\text{MVC}(\%) = 100 - \text{RC} \quad (15)$$

4.4.2 Ativação do CA a 800 °C por 1, 2 e 3 h

Nesta etapa, utilizaram-se os mesmos vasos cerâmicos, sendo que, estes com materiais carbonizados na etapa anterior e inseridos no mesmo forno Mufla para ativação durante 1 h a 800 ± 1 °C, em tempo médio 57 min e velocidade de aquecimento de 17 °C min^{-1} até a estabilização da temperatura de ativação. Repetiu-se o mesmo processo para os tempos de 2 e 3 h, com todos os experimentos realizados em duplicatas. Ao encerrar o tempo de ativação do material, a Mufla foi desligada, o material retirado e pesado no dia seguinte. Para obter a massa do material carbonizado, utilizou-se a seguinte Equação (16):

$$\text{MCCA} = M_4 - M_2 \quad (16)$$

Onde: M_4 : massa do vaso cerâmico mais o carvão ativado; MCCA: massa do carvão ativado.

O cálculo do rendimento em carvão ativado (RCA) e do conteúdo de material volátil do carvão ativado (MVCA) foi obtido através das Equações (17) e (18), respectivamente (RAMOS, 2005).

$$\text{RCA}(\%) = \frac{\text{MCCA}}{\text{MCS}} 100 \quad (17)$$

$$\text{MVCA}(\%) = 100 - \text{RCA} \quad (18)$$

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES CA1, CA2 E CA3

4.5.1 Área Superficial Específica

Os dados da área superficial específica para CA1, CA2 e CA3 foram obtidos pela teoria das multicamadas, em que se utilizou o nitrogênio em sua fase gasosa (N_2) a 77 K com aproximadamente 40 ciclos de adsorção e dessorção. As amostras foram tratadas à temperatura de 250 °C, durante 2 h antes de cada ensaio. Os dados obtidos foram analisados pelos métodos BET (Brunauer, Emmet e Teller) e BJH (Barret, Joyner e Halenda), utilizando um porosímetro do tipo MICROMERITICS TRISTAR II do Laboratório de Catálise Oleoquímica da Faculdade de Química (LCO-FQ-UFPA).

4.5.2 Porosimetria

Os dados do diâmetro médio dos poros e volume total de poros foram obtidos a partir da isoterma de adsorção de N_2 (g) a 77 K pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH), utilizando um porosímetro do tipo MICROMERITICS TRISTAR II do Laboratório de Catálise Oleoquímica (LCO-FQ-UFPA).

4.5.3 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociência (IG-UFPA). As amostras foram pulverizadas em gral de ágata, até textura de pó e, em seguida, os porta-amostras de aço inox foram preenchidos. As análises para identificação de fases nas amostras foram realizadas pelo método do pó total, utilizando-se um difratômetro de raios-X, modelo X'PERT PRO MPD, da PANALYTICAL, com goniômetro PW3050/60 (θ - θ), com tubo de raios-X cerâmico de ânodo de cobre Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, com foco fino, filtro K_β de Ni, 2200 W, 40 kV e 40 mA. O detector utilizado foi o do tipo RTMS X'Celerator (Real Time Multiple Scanning) no modo scanning e com $\text{activelength } 2,122^\circ$. Para as amostras, foram utilizados ângulos de varredura de 5° a 75° [2θ]; voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA; tamanho do passo de $0,0170^\circ$ [2θ] e tempo/passo de 10 s; fenda divergente fixa e anti-espalhamento de 1, movimento da amostra spinning, com 1 rps. As aquisições dos dados foram feitas com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert High Score versão 2.1b, também da PANALYTICAL, consultando o banco de dados PDF (Powder Diffraction File) do ICDD (International Center for Diffraction Data).

4.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

Determinaram-se os dados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao EDS (Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X) no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Geociência (LABMEV-IG-UFGA). As amostras CA1, CA2 e CA3, pelo fato de não serem condutoras de corrente elétrica, foram metalizadas com uma fina camada de Platina (Pt) e o tempo de recobrimento foi de 2 min usando um metalizador Emitech K550, e submetidas em microscópio de varredura, modelo LEO-1430, onde este gerou imagens em preto e branco, com aumento de imagens de 250 e 400 vezes para cada amostra. As condições de análise para imagem de ES (elétrons secundários) foram: corrente do feixe de elétrons a 90 μA , voltagem de aceleração constante de 20 kV, distância de trabalho de 15 mm. O Sistema EDS possibilitou a determinação qualitativa e semiquantitativa da composição química elementar de um ponto ou região da superfície de cada amostra a partir da emissão de raios-X, sendo assim, foi possível a identificação de praticamente qualquer elemento presente nas amostras.

4.5.5 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizados no Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustível (LAPAC-UFGA) utilizando o equipamento Thermo Scientific Nicolet modelo IS 10 na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente a partir de uma pastilha fina e homogênea de KBr contendo 0,5 % em massa pulverizada dos três tipos de carvão ativado.

4.6 ENSAIO PRELIMINAR DE ADSORÇÃO PARA CA1, CA2 E CA3 (SISTEMA BATELADA)

Para esta etapa, primeiramente, foi preparada uma solução estoque de 1000 ppm (mg L^{-1}) de sulfato cobre (II) penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) P.A. a 100 %, marca Reagem, com pH e temperatura da solução igual a 5,29 e 26,7 °C, respectivamente, ambos medidos por meio do potenciômetro de bancada modelo pH21 da HANNA. Desta solução, foi retirada uma alíquota de 50 mL para preparar uma solução de 50 ppm.

Os CA1, CA2 e CA3 foram utilizados como adsorventes no processo de adsorção de cobre (II), sendo que estes foram classificados quanto a sua granulometria utilizando peneiras 14, 28 e 200 mesh de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), cujo mesh corresponde a 1,19; 0,595 e 0,074 mm (PERRY e CHITON, 1997), respectivamente, e submetido à agitação em vibrador do tipo RO-TAP da PRODUTEST N°404 da Usina de Materiais no Laboratório de engenharia Química da Universidade Federal do Pará (USIMAT-LEQ-UFPA) por 20 min e assim selecionado o tamanho da partícula entre $0,595 \leq D \leq 1,19$ mm. Depois foram secadas a 105 ± 5 °C por 1 h em estufa de secagem, em seguida, colocados em dessecador até o completo resfriamento posteriormente pesado, aproximadamente 1 g de cada carvão em balança analítica modelo AB 204 da METTLER TOLEDO.

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em batelada, utilizando frascos erlenmeyers de 250 mL, dos quais foram adicionados 100 mL da solução de Cu (II) a 50 mg L^{-1} e, em seguida, o carvão previamente pesado, os frascos foram fechados com filmes plásticos e submetidos à agitação por 1 h em mesa agitadora, modelo CERTOMA®MO da marca B. BRAUN BIOTEC Internacional, a uma frequência de 150 rpm . Este ensaio foi realizado em triplicata para cada carvão produzido.

As amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo 5 (WHATMAN®), adicionados em tubos de ensaios com tampa de rosca para posterior análise de cobre em Espectrofotômetro de absorção atômica modelo AA 904 da CG Instrumentos Científicos LTDA no Laboratório de Absorção Atômica no Centro de Pesquisa Museu Paraense Emílio Goeldi.

4.7 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CA2

Os ensaios de adsorção foram fundamentais para a escolha da produção do CA2. As cascas previamente limpas e secas, acondicionadas em 2 vasos cerâmicos pesadas e submetidas à carbonização por 3 h a 400 ± 1 °C em forno mufla (admitindo tempo médio de 29 min e velocidade média de aquecimento 17 °C min^{-1} durante a elevação e estabilização da temperatura). Após este período, elevou-se a temperatura a 800 ± 1 °C (admitindo tempo médio de 57 min e velocidade média de aquecimento 17 °C min^{-1}) para ativação durante 2 h, após este tempo, o forno foi desligado e os vasos cerâmicos foram retirados e pesados no dia seguinte. Este processo foi realizado em dez corridas cada uma em duplicata, as massas obtidas no início e no final foram de grande importância para determinar os parâmetros de rendimento em carvão ativado e conteúdo de material volátil liberado durante a queima.

As Equações (19) e (20) foram utilizadas para calcular o rendimento em carvão ativado e o rendimento médio em carvão ativado respectivamente (RAMOS, 2005; PINTO, 2011).

$$\text{RCA}(\%) = \frac{\text{MCCA}}{\text{MCS}} 100 \quad (19)$$

$$\text{RMCA} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{RCA}(\%)}{n} \quad (20)$$

Onde: RCA: rendimento em carvão ativado;

RMCA : rendimento médio em carvão ativado;

n : número de corridas;

MCCA: massa da casca da castanha-do-Brasil calcinado (g);

MCS : massa da casca da castanha-do-Brasil seca (g).

O teor de material volátil do carvão ativado (MVCA), desprendido durante o processo de queima, foi obtido pela Equação (21).

$$\text{MVCA}(\%) = 100 - \text{RCA} \quad (21)$$

4.7.1 Densidade Aparente (DA)

A densidade aparente das amostras foi determinada pela relação entre a massa da amostra (g) e o volume medido (cm³) em uma proveta. A amostra com granulometria de 200 mesh (PERRY e CHILTON, 1997) foi seca em estufa a 150 ± 5 °C por 3 h, resfriada em temperatura ambiente em dessecador e, assim, introduzida em uma proveta graduada em 100 mL e esta submetida a leves batidas nas laterais até que não se observassem mais variações no volume. Assim, a massa da amostra foi determinada (foram feitas dez repetições para este ensaio). A densidade aparente foi calculada pela Equação (22), de acordo com a norma ASTM D2854-09 (GRATUITO et al., 2007 e NAMANE et al., 2005).

$$DA = \frac{m}{v} \quad (22)$$

4.7.2 Densidade Real (DR)

A densidade real corresponde ao volume que um determinado sólido ocupa não levando em consideração o seu espaço poroso, os ensaios foram fundamentados de acordo com a Norma NBR9165-1985, adotando a densidade da água 1,000 g cm⁻³ a 4 °C. O carvão foi previamente pulverizado com granulometria de 200 mesh e secado em estufa a 150 ± 5 °C durante três horas, assim que resfriado em dessecador a temperatura ambiente, foi pesado $2 \pm 0,01$ g em balança analítica e acondicionado em balão de fundo chato graduado (200 mL), a seguir, adicionado água destilada formando o primeiro sistema (balão mais CA2 mais água), este foi aquecido até fervura deixando em ebulição por 1 h, após o resfriamento a temperatura ambiente, foi adicionado água até o nível de referência e pesado. O balão foi limpo com água destilada para remover todo o carvão e adicionado água destilada até o nível de referência do balão para formar o segundo sistema (balão mais água) registrando o seu peso. Foram realizadas dez corridas e com as massas registradas foi possível calcular a DR através da Equação (23) (RAMOS, 2005).

$$DR = \frac{mc}{[mc - (mw - mw')]} \quad (23)$$

mc: massa de carvão seco (g);

mw: massa do balão volumétrico mais água e carvão ativado (g);

mw': massa do balão volumétrico mais água (g).

4.7.3 pH

Este parâmetro foi determinado conforme a Norma ASTM 3838-05. Realizado em duplicata, sendo escolhida uma faixa granulométrica do CA2 entre 28 e 14 mesh (PERRY e CHILTON, 1997). A amostra foi secada em estufa durante 3 h, resfriado em dessecador e pesado $10 \pm 0,01$ g, em balança analítica, adicionado em balão volumétrico de 250 mL contendo 100 mL de água destilada o qual foi adaptado em um aparelho de condensador de aquecimento-refluxo por $15 \text{ min} \pm 10 \text{ s}$, a amostra foi filtrada a vácuo em filtro qualitativo e resfriado até a temperatura de 50 ± 5 °C para medir o pH, utilizando um potenciômetro de bancada.

4.7.4 Porosidade em leito fixo (P)

A distribuição do tamanho dos poros influencia diretamente na passagem de ar e água no interior CA2. Assim, com os valores obtidos na densidade aparente (DA) e na densidade real (DR), foi possível calcular a porosidade do carvão com a Equação (24) (ABNT. NBR 9165, 1985).

$$P(\%) = \left(1 - \frac{DA}{DR}\right) 100 \quad (24)$$

4.7.5 Teor de Umidade (U)

Para determinar o teor de umidade (em base úmida) presente no carvão ativado, foi considerada somente a água como material volátil contida nas amostras. Para os experimentos, foi selecionada uma faixa granulométrica entre 28 e 14 mesh de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT. Foram realizados quatro ensaios, para cada pesou-se 2 g de CA2 em cápsula de porcelana utilizando balança analítica, posteriormente a amostra foi secada por 3 h a 150 ± 5 °C em estufa. Após este período, foi retirada a capsula tampado-a imediatamente para que a mesma não absorvesse umidade do meio, resfriando-a em dessecador a temperatura ambiente para ser pesada e registrada sua

massa. Com os valores das massas obtidas durante os ensaios foi possível calcular o teor de umidade pela Equação (25) (ASTM D 2867-04).

$$U(\%) = \left[\frac{(C - D)}{(C - B)} \right] 100 \quad (25)$$

B: massa da tampa mais capsula (g);

C: é a massa da capsula com tampa mais a massa da amostra original (g);

D: é a massa da capsula com tampa mais a massa da amostra seca (g).

4.7.6 Teor de Cinzas (TC)

A cinza é o produto inorgânico remanescente da queima do carvão. O teor de cinzas é um parâmetro que caracteriza o carvão pela sua grande influência no processo de combustão (SÁNCHEZ et al, 2002), podendo ser determinado pelo método ASTM D 2866-94. Para o ensaio, a amostra de CA2 foi secada em estufa a temperatura de 150 ± 5 °C, durante 3 h e resfriada em dessecador. O cadinho de porcelana calcinado a 650 ± 25 °C por 1 h em forno tipo mufla e resfriado em dessecador para ser pesado. Em seguida, pesou-se aproximadamente 0,1 g do CA2 no cadinho calcinado em balança analítica e o conjunto levado ao forno mufla a 650 ± 25 °C por 3 h em presença de oxigênio. Depois deste período, foi produzida a cinza, isto é, não restando nenhum resíduo preto de matéria orgânica e o conjunto, então foi retirado da mufla e colocado num dessecador para resfriamento ate atingir a temperatura ambiente para ser pesado. Da diferença entre o peso do conjunto e o peso do cadinho vazio, obteve-se a quantidade de cinza total na amostra (Equação (26)):

$$TC(\%) = \left[\frac{(D - B)}{(C - B)} \right] 100 \quad (26)$$

B: é o peso do cadinho (g)

C: é o peso do cadinho mais o peso da amostra original (g)

D: é o peso do cadinho mais amostra de produção de cinza após 3 h de calcinação a 650 ± 25 °C (g).

4.7.7 Teor de carbono fixo

Com os valores obtidos do material volátil do carvão ativado e conteúdo de cinzas pelas respectivas Equações (18) e (26), foi possível calcular o conteúdo de carbono fixo do CA2 pela Equação (27) (ABNT NBR8112-1986).

$$\text{TCF}(\%) = 100 - (\text{MVCA} + \text{TC}) \quad (27)$$

MVCA: Material Volátil do Carvão Ativado

TC: Teor de Cinza total

4.7.8 Grupos funcionais de superfície ácida presentes no Carvão pelo método de BOEHM.

O número de grupos ácidos é determinado usando a consideração de que o hidróxido de sódio (NaOH) neutraliza grupos carboxila, lactonas e fenólicos; carbonato de sódio (Na_2CO_3) neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e o hidrogenocarbonato de potássio (KHCO_3) neutraliza somente os grupos carboxílicos (BOEHM, 1994). O método de titulação de Boehm (BOEHM, 1994; BOEHM, 2002) foi realizado para identificar os grupos funcionais de superfície ácida com oxigênio presentes no CA2, onde foram posto 2,0 g de carvão em contato com 20 mL das soluções padrões de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (99 % P.A. da VETEC), Na_2CO_3 0,1 mol L⁻¹ (mínimo 99 % P.A. NUCLEAR) e KHCO_3 0,1 mol L⁻¹ (99,7-100,5 % P.A. SYNTH) adicionados em erlenmeyers de 250 mL fechados com filme plástico e agitados em mesa agitadora, por 24 h a uma frequência de 120 rpm em temperatura ambiente. Posteriormente, as soluções foram filtradas em filtração simples usando em papel de filtro qualitativo nº 5 da marca WHATMAN® e tituladas com solução padrão de ácido clorídrico HCl 0,1 mol L⁻¹ (37 % P.A. da MERCK); duas experiências em branco foram feitas titulando-se a solução de NaOH sem adicionar CA2 (usando como indicador fenolftaleína) com solução padrão de HCl. Para calcular a massa dos grupos funcionais de superfície ácida, utilizou-se a Equação (28) (PINTO, 2011; SOUZA, 2008).

$$MGFA = \frac{0,1 f (T_b - T) (50/20)}{w} \quad (28)$$

T_b : é o volume de HCl 0,1 mol L⁻¹ consumido pela solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ para o experimento branco (mL);

T : é o volume de HCl 0,1 mol L⁻¹ consumido nas diferentes soluções filtradas após o tempo de contato com CA (mL);

f : é a fatoração do HCl 0,1 mol L⁻¹ e

w : é a massa CA utilizado (g).

4.8 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

4.8.1 Influência do pH

O estudo do pH inicial da solução é um fator que influencia fortemente no processo de adsorção, pois na superfície do carvão há presença de grupos funcionais, de cargas positivas ou negativas. Dependendo do tipo de ativação, da natureza do carvão e variando o pH da solução, as cargas podem se dissociar ou então se protonar (SKOOG et al, 2006). Com base nisso, os pH's das soluções de Cu (II) para o ensaio de adsorção foram previamente ajustados com soluções padrões de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹ e medidos em um potenciômetro de bancada da HANNA nas faixas de: 3,4; 4,01; 5,09 e 6,01. Foram feitas experiências em duplicata para cada faixa de pH, mantendo-se constante a concentração inicial (50 mg L⁻¹ de Cu II), volume da solução (100 mL), temperatura da solução (27,2 °C), diâmetro da partícula (0,595 ≤ D ≤ 1,19 mm), massa em grama do adsorvente (1,0 g) e frequência de agitação (150 rpm). Em seguida, as amostras foram filtradas e armazenadas para determinação da concentração final por absorção atômica.

4.8.2 Influência do Diâmetro da partícula

Para determinar o efeito do diâmetro da partícula do CA2, foram realizados estudos granulométricos utilizando peneiras com mesh 14, 28 e 48 (1,19 mm, 0,595 mm e 0,297 mm) de acordo com a Associação Brasileira de Normas, ABNT. Os ensaios foram realizados em duplicata em que o tamanho da partícula variou numa faixa de 0,595 a 1,19 mm ($D > 1,19$ mm; $0,595 \leq D \leq 1,19$ mm e $D < 0,595$ mm). Para esse estudo, manteve-se constante a concentração inicial (50 mg L^{-1} de Cu (II)), volume da solução (100 mL), pH da solução (5,09), temperatura da solução ($27,2^\circ\text{C}$), massa em grama do adsorvente (1,0 g), tempo de contato (60 min) e frequência de agitação (150 rpm). Em seguida, as amostras foram filtradas e armazenadas para determinação da concentração final.

4.8.3 Influência do tempo de contato

Para o estudo do tempo de contato do CA2 foram realizados os ensaios em duplicatas e os tempos de adsorção avaliados em: 1, 2, 5, 8, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 min. Manteve-se constante a concentração inicial (50 mg L^{-1} de Cu (II)), volume da solução (100 mL), pH da solução (5,09), temperatura da solução ($27,2^\circ\text{C}$), diâmetro da partícula ($0,595 \leq D \leq 1,19$ mm), massa em grama do adsorvente (1,0 g) e frequência de agitação (150 rpm). Em seguida, as amostras foram filtradas e armazenadas para determinação da concentração final.

4.8.4 Influência da concentração de equilíbrio

Para o estudo da concentração de equilíbrio no processo de adsorção utilizando como adsorvente o CA2 para remoção de Cu (II) de solução aquosa, foram realizados ensaios em duplicata de adsorção em batelada. Para esses experimentos, foram adotados 1,0 g do carvão com diâmetro $0,595 \leq D \leq 1,19$ mm, em que foram colocados em erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL de solução aquosa de Cu (II), nas concentrações iniciais 5, 10, 20, 30, 50, 100, 150 e 200 mg L^{-1} com pH igual a 5,09, temperatura $27,2^\circ\text{C}$ e tempo de contato de 60 min. Os frascos foram fechados com filme plástico e agitados numa frequência de 150 rpm. Após o tempo referido, as amostras foram filtradas para determinação da concentração final.

Com os dados da concentração de equilíbrio de todos os ensaios, foi possível calcular a porcentagem de remoção de Cu (II) pela Equação (29):

$$R(\%) = \left[\frac{(C_i - C_e)}{C_i} \right] 100 \quad (29)$$

Onde C_i : concentração inicial de Cu (II) (mg L^{-1}) e

C_e : concentração final ou concentração de equilíbrio de Cu (II) (mg L^{-1})

Quanto ao estudo de equilíbrio da quantidade de cobre (II) adsorvido por massa de carvão no equilíbrio, foi calculado utilizando a Equação (30):

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (30)$$

Onde Q_e : quantidade adsorvida de Cu (II) pelo adsorvente ($\text{mg de adsorvato/g de adsorvente}$);

C_i : concentração inicial de Cu (II) (mg L^{-1});

C_e : concentração final ou concentração de equilíbrio de Cu (II) (mg L^{-1});

V : volume da solução (L) e

M : massa do carvão CA2 (g).

4.9 AJUSTES AOS MODELOS MATEMÁTICOS PARA CINÉTICA E ISOTERMA DE ADSORÇÃO

4.9.1 Cinética de adsorção

Para o estudo cinético da adsorção de Cu (II) com o CA2, foram ajustando os dados de tempo de contato aos modelos matemáticos adotados de pseudo primeira ordem de acordo com a Equação (31) (LAGERGREN, 1898; NCIBI et al., 2008) e de pseudo segunda ordem pela Equação (32) (HO e MCKAY, 1998) nas formas linearizadas. Para este estudo, foram executadas estimações não lineares usando o *software Statistica 7.0*[®] (STATSOFT, 2004).

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - (k_1/2,303)t \quad (31)$$

$$(t/Q_t) = (1/k_2 Q_e^2) + (1/Q_e)t \quad (32)$$

Onde Q_e : quantidade de Cu (II) adsorvido (mg g^{-1}) no equilíbrio;

Q_t : quantidade de Cu (II) adsorvido no tempo t ;

t : tempo (min);

k_1 : constante de velocidade pseudo primeira ordem (min^{-1}) e

k_2 : constante de velocidade pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

4.9.2 Isoterma de adsorção

Segundo Volesky (1992), o modelo de Langmuir propõe que as forças que atuam na adsorção são semelhantes, em natureza, àquelas que envolvem combinações químicas e pode ser aplicado em sistemas ideais, com adsorção em monocamadas em superfícies homogêneas, já o modelo de Freundlich pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas em adsorção em multicamadas. O estudo da isoterma de adsorção é importante para análise do equilíbrio do processo de adsorção do Cu (II) com CA2. Os modelos matemáticos foram testados aos modelos de Langmuir (Equações (1) e (3)) e Freundlich (Equação (4)), na sua forma não linearizada, onde foram ajustados ao modelo dados da variação da concentração inicial. Para este estudo, foram executadas estimações não lineares usando o *software Statistica 7.0*[®] (STATSOFT, 2004).

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos nas etapas de produção, caracterização e estudo do processo de adsorção em solução de cobre (II) do carvão ativado a partir casca da castanha-do-Brasil de acordo com a metodologia experimental descrita no Capítulo 4.

5.1 CARBONIZAÇÃO DA CASCA DA CASTANHA-DO-BRASIL

A importância de se registrar os valores de massa antes e após a carbonização de cada amostra é calcular os valores de rendimento e conteúdo de material volátil.

A Tabela 1 mostra os valores médios em rendimento do carvão (RC) e do material volátil do carvão (MVC) para a casca da castanha-do-Brasil, calcinada em temperatura de 400 °C por 3 h de acordo com cálculos efetuados pelas Equações (13), (14), (15) e (16) realizados em dois vasos cerâmicos.

Tabela 1 - RC e MVC para a casca da castanha carbonizada.

CARBONIZAÇÃO A 400 °C POR 3 h							
VASOS	M1 (g)	M2(g)	MCC (g)	M3 (g)	MCS (g)	RC (%)	MVC (%)
1	558,99	723,58	164,59	644,32	79,26	48,16	51,84
2	517,01	682,14	165,13	594,16	87,98	53,28	46,72
Média						50,72	49,28
EPM						3,62	3,62

Comparando os resultados da Tabela 1 com os resultados de Ramos (2005) e Pinto (2011) que trabalharam com as biomassas do açaí e do buriti, respectivamente, carbonizados no mesmo tempo e temperatura (400 °C por 3 h), observa-se que o RC e o MVC para casca da castanha apresentou valores médios próximos aos do caroço do açaí (45,33 % e 54,67 %) do que do caroço do buriti (73,01 % e 26,99 %). Durante o processo de carbonização da casca da castanha, foi possível observar a liberação de material volátil através da fumaça bem nítida e de odor forte.

5.2 ATIVAÇÃO DO CA A 800 °C POR 1, 2 E 3 HORAS

As Tabelas 2, 3 e 4 mostram os valores médios em rendimento do carvão ativado (RCA) e do material volátil do carvão ativado (MVCA) para as amostras carbonizadas e depois calcinadas em temperatura de 800 °C de acordo com cálculos efetuados pelas Equações (13), (17), (18) e (19). Realizaram-se as queimas em dois vasos cerâmicos nos determinados instantes de 1, 2 e 3 horas.

Tabela 2 - RC e MVC para o CA1 em 1 h.

ATIVAÇÃO A 800 °C POR 1 h							
VASO	M1 (g)	M2(g)	MCC (g)	M3 (g)	MCCA (g)	RCA (%)	MVCA (%)
1	561,36	710,99	149,63	602,34	40,98	27,39	72,61
2	529,37	670,33	140,96	548,98	19,61	13,91	86,09
Média						20,65	79,35
EPM						6,74	6,74

Tabela 3 - RCA e MVCA para o CA2 em 2 h.

ATIVAÇÃO A 800 °C POR 2 h							
VASO	M1 (g)	M2(g)	MCC (g)	M3(g)	MCCA (g)	RCA (%)	MVCA (%)
1	559,54	729,03	169,49	612,98	53,44	31,5298	68,4701
2	517,15	701,83	184,68	569,9	52,75	28,5629	71,4370
Média						30,05	69,95
EPM						1,48	1,48

Tabela 4 - RCA e MVCA para o CA3 em 3 h.

ATIVAÇÃO A 800°C POR 3h							
VASO	M1 (g)	M2(g)	MCC(g)	M3 (g)	MCS (g)	RC (%)	MVC (%)
1	557,31	731,49	174,18	611,52	54,21	31,12	68,88
2	516,05	686,9	170,85	561,77	45,72	26,76	73,24
Média						28,94	71,06
EPM						2,18	2,18

Observou-se que na fase de ativação térmica das amostras o desprendimento de material volátil foi menos evidente com relação à carbonização. Os resultados apresentados

nas Tabelas 2, 3 e 4, quando comparados com os descritos em trabalhos anteriores, que utilizaram como matérias primas caroço de açaí (RAMOS, 2005) e de buriti (PINTO, 2011), indicam que apesar da percentagem de MVCA ser elevada e o RCA ser baixo, a qualidade do material é satisfatória para utilização como carvão ativado nos ensaios preliminares de adsorção de cobre (II) em solução aquosa.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE PARA CA1, CA2 E CA3

5.3.1 Área Superficial Específica

O resultado obtido das áreas específicas dos três tipos de carvões ativados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Áreas específicas do CA1, CA2 e CA3 a 800 °C.

CARVÃO ATIVADO	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{P/P^0} ($m^2 g^{-1}$)	$S_{Langmuir}$ ($m^2 g^{-1}$)
CA1	437,63	450,52	582,07
CA2	464,84	477,68	619,96
CA3	505,34	517,59	675,04

Os carvões ativados são caracterizados por uma grande área superficial entre 300 a 4000 $m^2 g^{-1}$, avaliados pelo método BET e são maiores quando misturados com todo solvente (YANG, 2003).

A capacidade de adsorção de um carvão ativado pode ser influenciada pela característica do adsorvato e a natureza de sua superfície, que por sua vez, está associada ao processo de ativação e característica da matéria prima. A tendência é que os carvões ativados de elevada área específica possuam maior capacidade de adsorção (RAMOS, 2005).

O resultado das áreas específicas foi encontrado na faixa granulométrica 200 mesh (ABNT) para os carvões CA1, CA2 e CA3 produzidos termicamente a 800 °C, as condições dos experimentos estão entre a faixa estimada por YANG (2003). Considerando as áreas superficiais analisadas pelos métodos BET, pressão relativa e Langmuir, o carvão que apresentou maior área superficial foi o CA3, levando em conta que a área superficial foi diretamente proporcional à temperatura de ativação.

As Figuras 6, 7 e 8 indicam a isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K dos CA's termicamente a 800 °C por 1, 2 e 3 h, respectivamente.

Figura 6 - Isoterma de adsorção dessorção de N₂ a 77K do CA1.

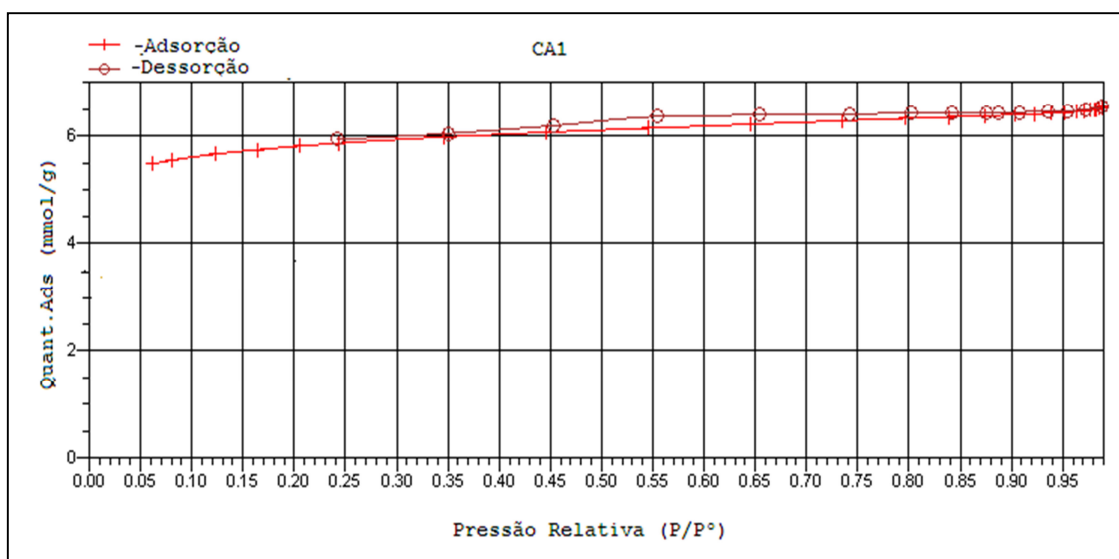


Figura 7- Isoterma de adsorção dessorção de N₂ a 77 K do CA2.

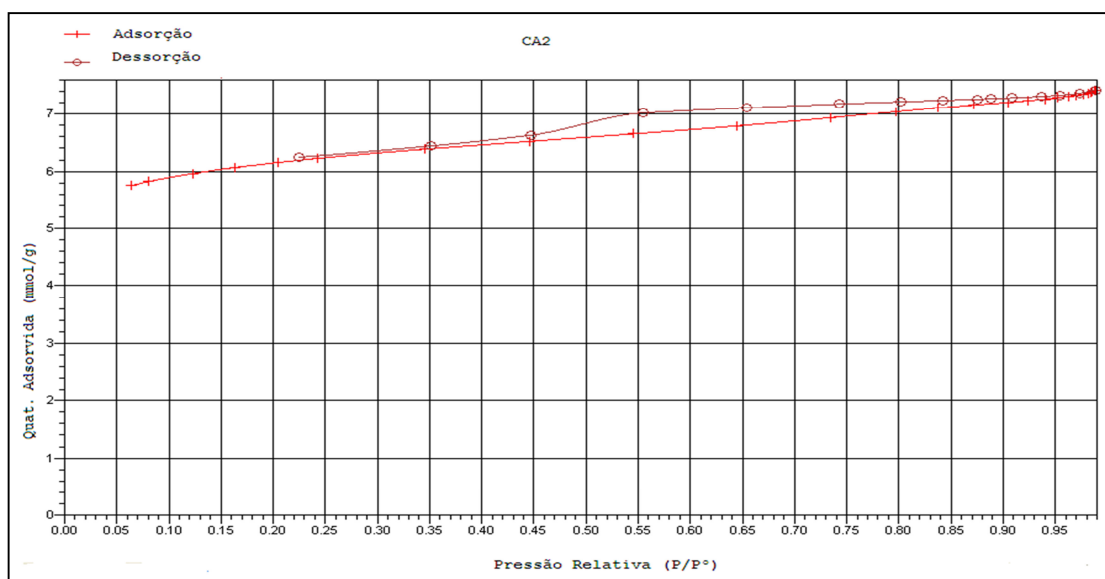
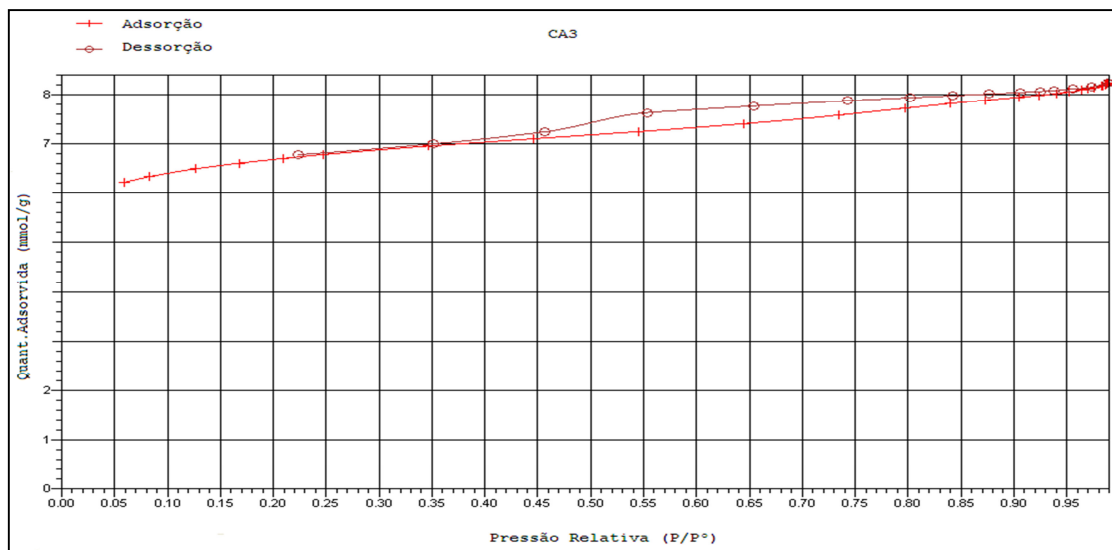


Figura 8 - Isoterma de adsorção dessorção de N₂ a 77 K do CA3.



As Figuras 6, 7 e 8 correspondem às isotermas completas (adsorção/dessorção) dos respectivos carvões CA1, CA2 e CA3 obtidas por meio da análise de adsorção gasosa utilizando N_2 a 77 K, com pressões parciais variando de 0,06 P/P° a 0,99 P/P° que quando comparadas com a classificação de Brunauer (GREGG e SING, 1982) são classificadas como isotermas do tipo II. A isoterma do tipo II é característica de uma adsorção do tipo física ou reversível, além de tender a formação de multicamadas de adsorção. As três isotermas apresentam ciclos de forma semelhantes a histereses do tipo H4 que está relacionada ao mecanismo de condensação de N_2 nos mesoporos. Conforme a classificação IUPAC, o ciclo de histerese H4 está associado à presença de poros micro e mesoporos com formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas e capilares cilíndricos abertos em ambas extremidades (SCHETTINO JR. et al., 2007). Segundo Lowell e Shields (1991), a presença de uma histerese do tipo H4 é frequentemente associada a poros muito estreitos com forma de fenda e também é um indicativo de microporosidade (favorece o processo de adsorção de moléculas de pequenas dimensões).

5.3.2 Porosimetria

O volume, o tamanho e a distribuição de poros são características importantes de um carvão ativado quanto a sua capacidade de retenção do adsorbato no processo de adsorção. Os poros são classificados segundo a IUPAC como: microporos ($\Phi_m < 2$ nm), mesoporos ($2 \text{ nm} < \Phi_m < 50$ nm), macroporos ($\Phi_m > 50$ nm). Os resultados de volume e diâmetro de poros dos carvões CA1, CA2 e CA3 são apresentados nas Tabelas 6 e 7 respectivamente.

Tabela 6- Volume de poros.

CARVÃO ATIVADO	V_{P/P°} (cm³ g⁻¹)	V_{BJH-Ads} (cm³ g⁻¹)	V_{BJH-Des} (cm³ g⁻¹)
CA1	0,2252	0,0388	0,0392
CA2	0,2561	0,0662	0,0731
CA3	0,2837	0,0778	0,0869

Tabela 7 - Diâmetro de poros.

CARVÃO ATIVADO	D_{Ads} (nm)	BJH_{Ads} (nm)	BJH_{Des} (nm)
CA1	2,0589	4,5533	3,8862
CA2	2,2031	4,9227	4,0695
CA3	2,2461	5,2486	4,2810

As análises para qualificar e quantificar os diâmetro médio e volume total de poros para o CA1, CA2 e CA3 foram obtidos pelo método de BJH (Barret, Joyner e Halenda), em que a distribuição de poros para os três carvões sugerem materiais mesoporosos. Visto que as três amostras apresentaram o diâmetro médio de poros acima de 2 nm. Assim, observa-se que o CA3 apresentou o maior volume e diâmetro devido ter ficado mais tempo exposto em alta temperatura.

5.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

As Figuras 9, 10 e 11 apresentam os difratogramas referentes às amostras CA1, CA2 e CA3 em pó.

Figura 9 - Difratograma de raios-X do CA1.

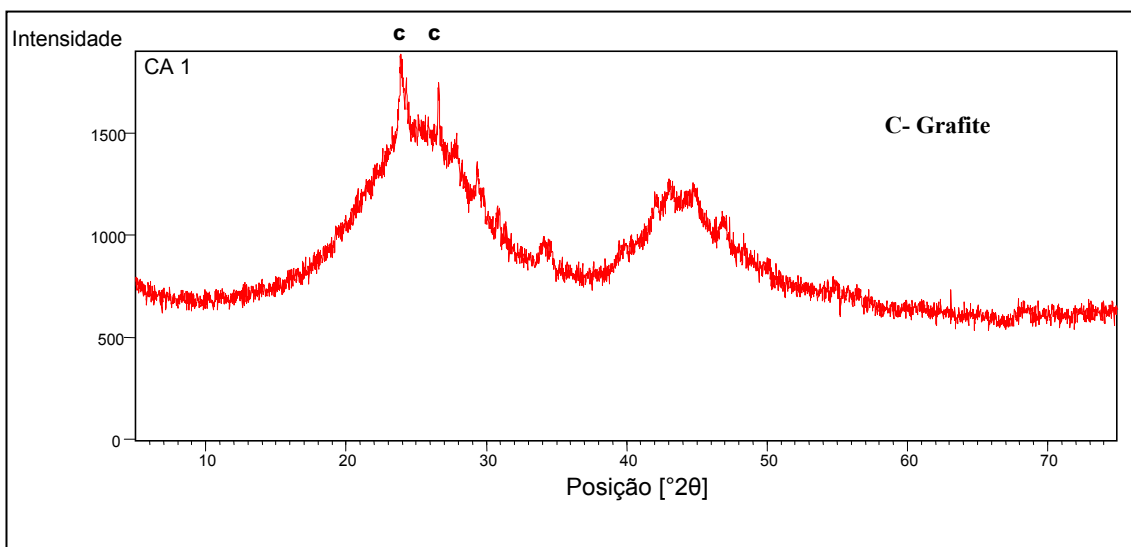


Figura 10 - Difratograma de raios-X do CA2.

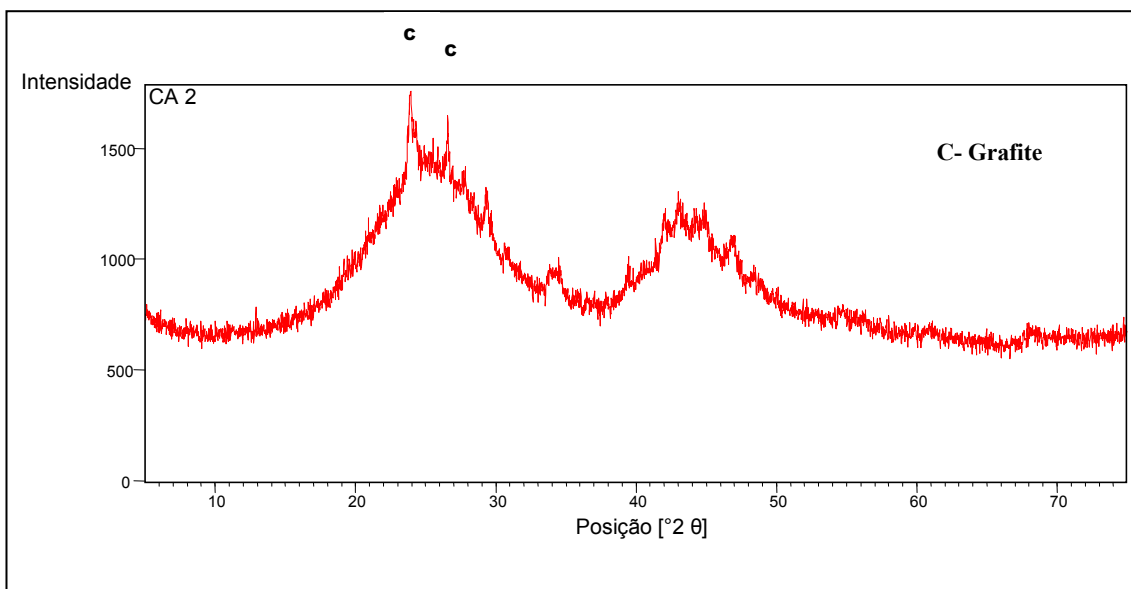
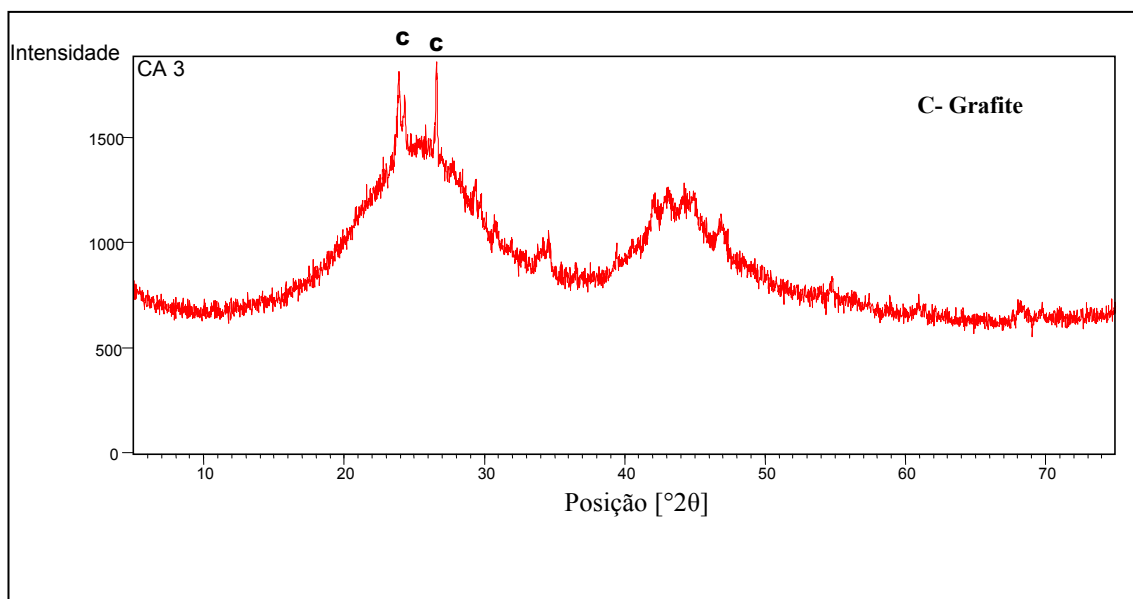


Figura 11 - Difratoograma de raios-X do CA3.

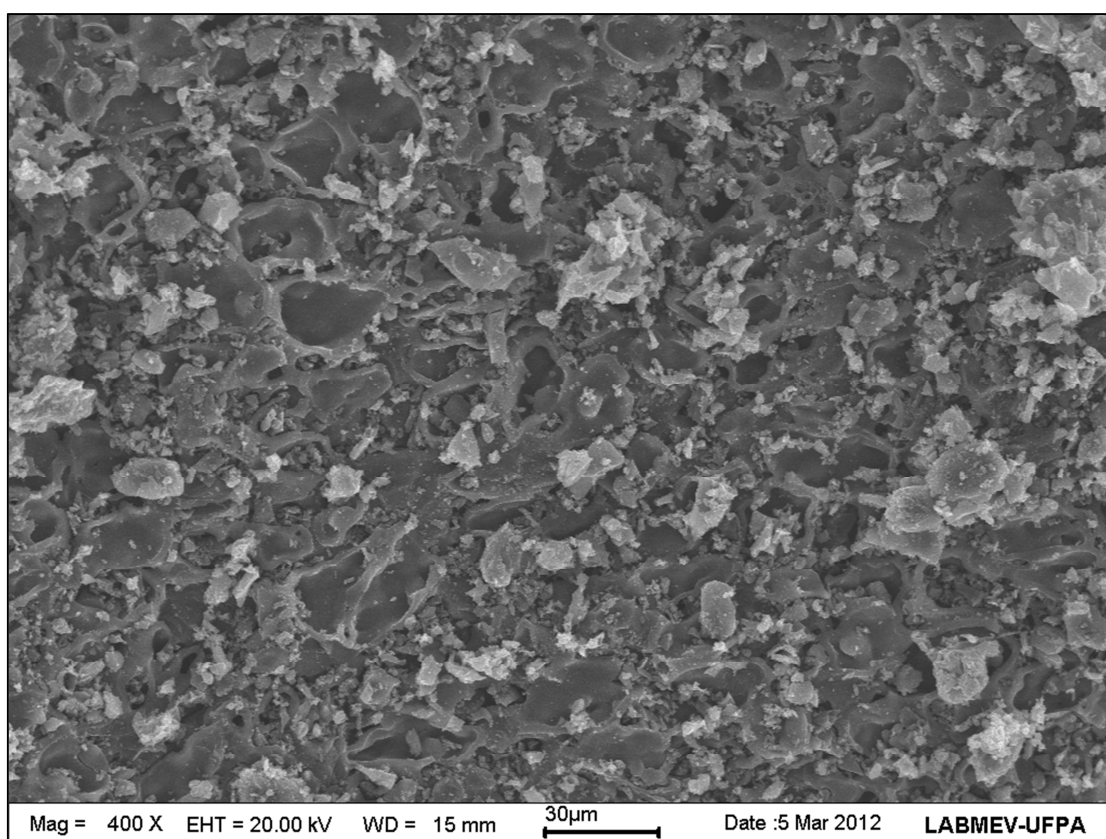
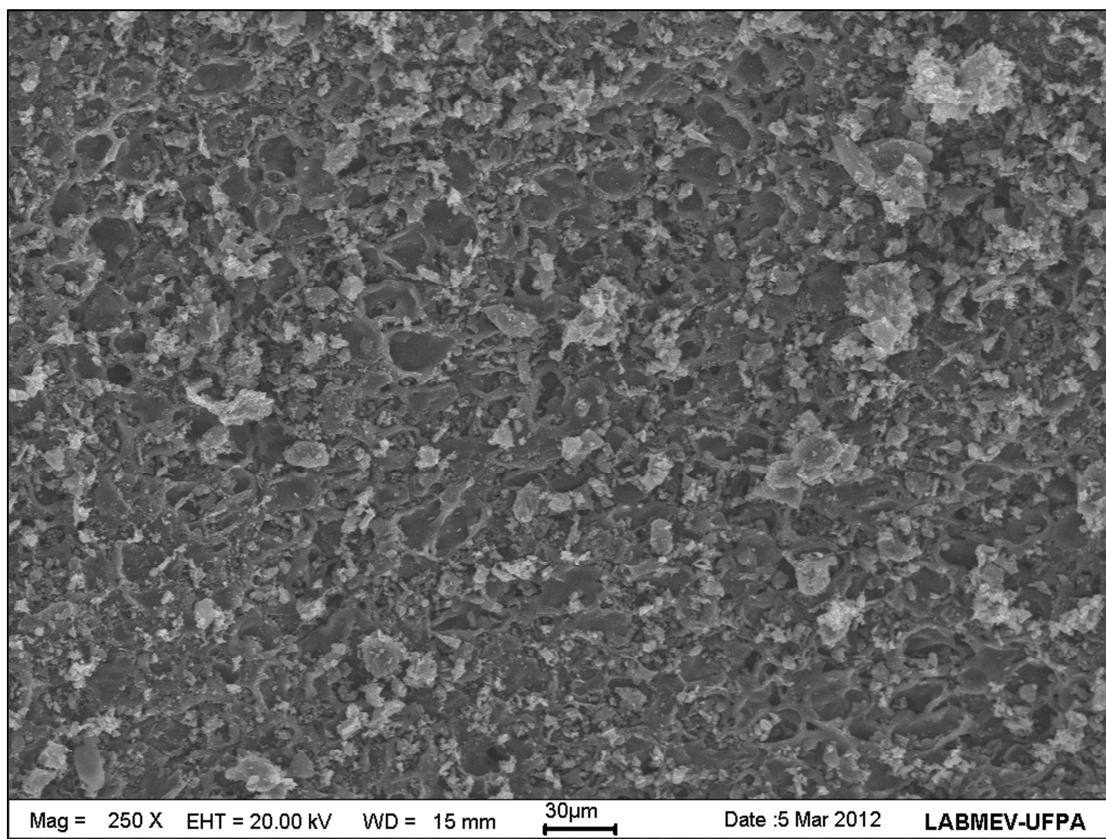


Analisando-se os difratogramas de raios-X apresentados nas Figuras 9, 10 e 11, observa-se que não houve variações significativas entre CA1, CA2 e CA3, e que a fase dominante é o mineral grafite (carbono grafite) com picos característicos na faixa de 23,89-26,62° [2θ]. A grande quantidade de material amorfo (não cristalino) foi verificada por meio da elevação da linha de fundo (background).

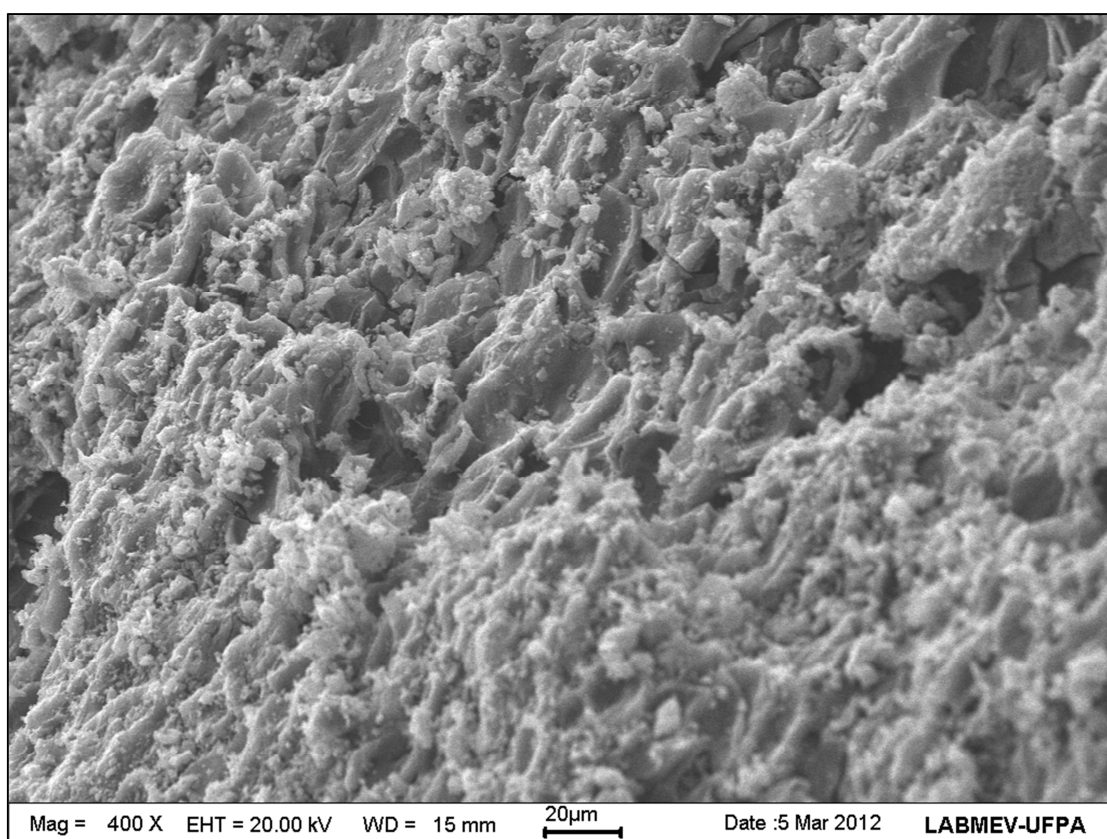
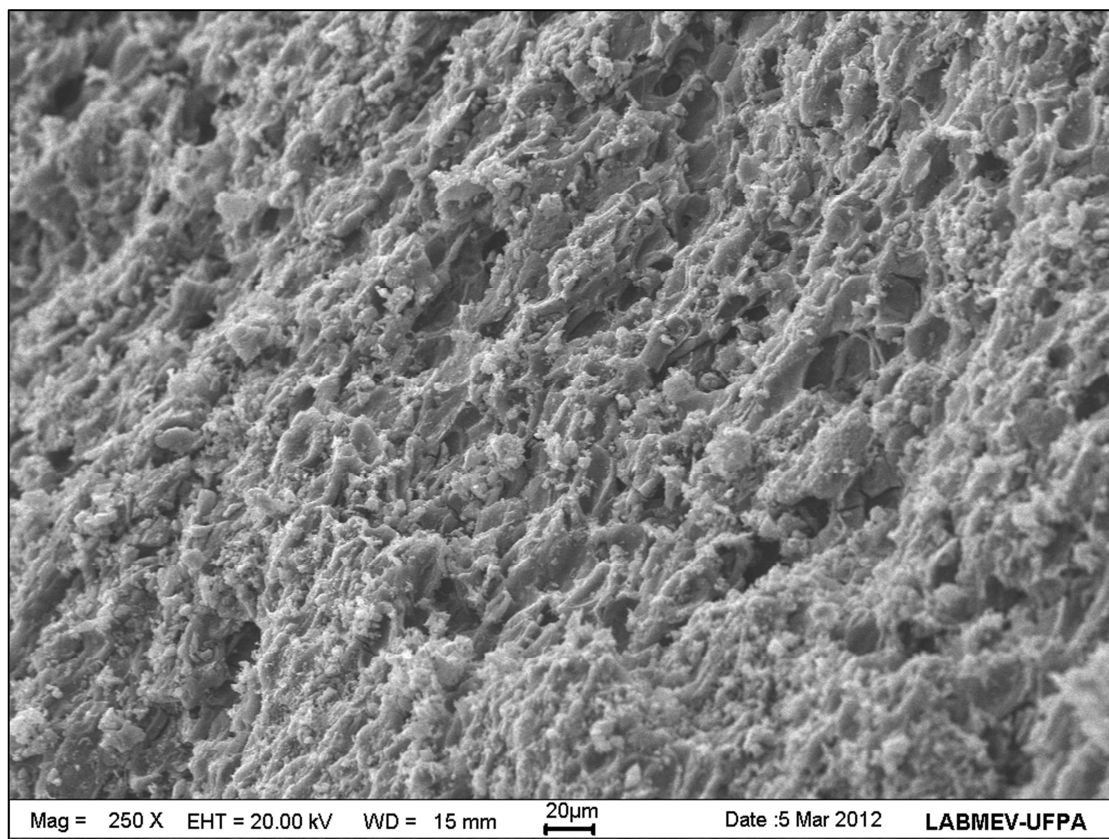
5.3.4 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e EDS

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com objetivo de conhecer a morfologia do carvão oriundo do material residual da castanha do Brasil. As Fotografias 3, 4 e 5 mostram as imagens ampliadas 250 vezes e 400 vezes para CA1, CA2 e CA3.

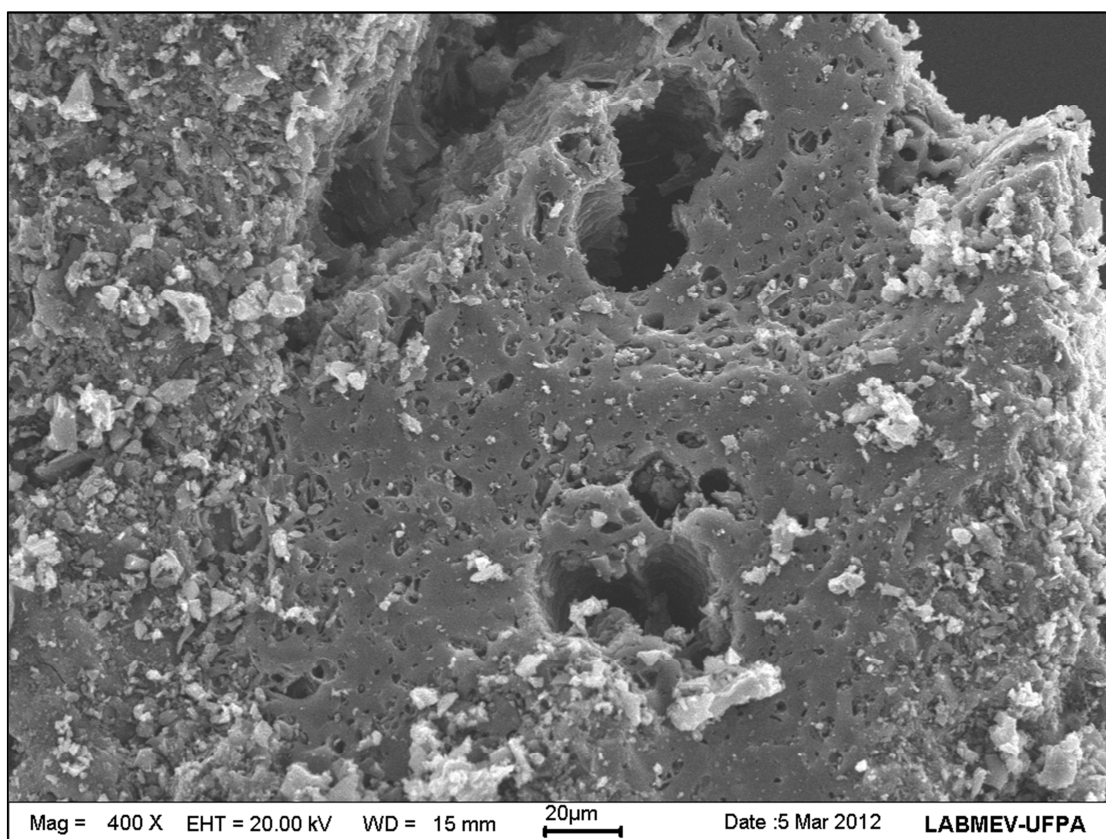
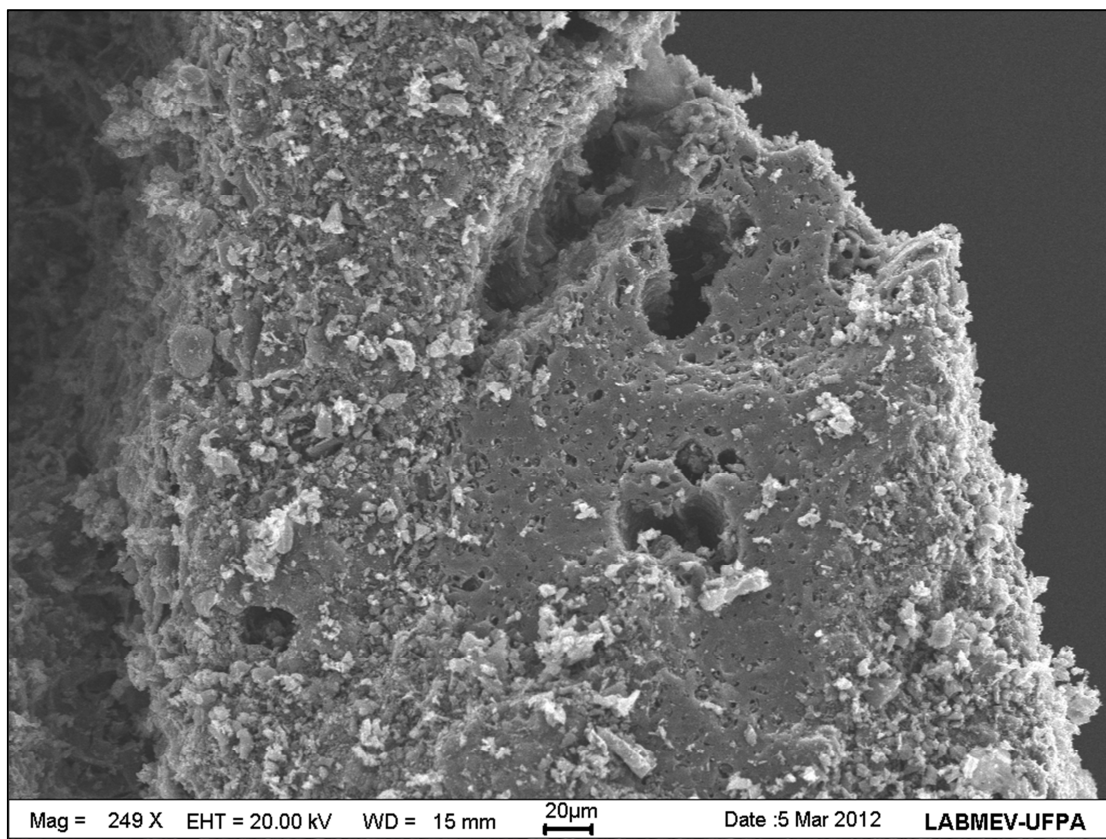
Fotografia 3- MEV da amostra CA1.



Fotografia 4 - MEV da amostra CA2.



Fotografia 5 - MEV da amostra CA3.



Através das imagens da MEV para as amostras CA1, CA2 e CA3, foi possível verificar a presença de estrutura porosa de forma homogênea nas três amostras, sendo que a evolução dos poros ficou mais evidente para CA3. Assim como a área superficial, o volume e o diâmetro de poros aumentam com o aumento do tempo de queima, as fotografias das três amostras mostram a evolução dos poros conforme a proporcionalidade do tempo de calcinação.

Com a MEV acoplada ao sistema de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS), foi possível quantificar a concentração percentual de alguns elementos químicos presentes nas estruturas das três amostras de carvão ativado em estudo. A Tabela 8 apresenta os elementos encontrados nas amostras.

Tabela 8 - Concentração percentual dos elementos químicos encontrados nos CA1, CA2 e CA3.

ELEMENTOS	CONCENTRAÇÃO (%)		
	CA1	CA2	CA3
C	74,43	69,02	77,35
O	16,79	17,29	14,09
Mg	0,65	0,34	0,46
Si	----	0,47	----
S	0,37	0,57	0,38
Cl	----	----	0,41
K	7,76	12,31	5,23
Ca	----	----	2,08
TOTAL	100	100	100

Os resultados dos elementos nas condições experimentais apresentou o elemento carbono (C) em maior concentração nas três amostras, como era de se esperar, visto que se trata de materiais carbonáceos. Os elementos como o cloro (Cl) e o cálcio (Ca) só estão presentes no CA3 e o silício (Si) somente no CA2. Como a escolha do carvão para posterior análises foi o CA2, provavelmente a quantidade de silício encontrada neste carvão teve uma importante influencia nos valores dos teores de cinzas e umidade. Esses elementos podem ser observados nas Figuras 12, 13 e 14.

Figura 12 - EDS da amostra do CA1.

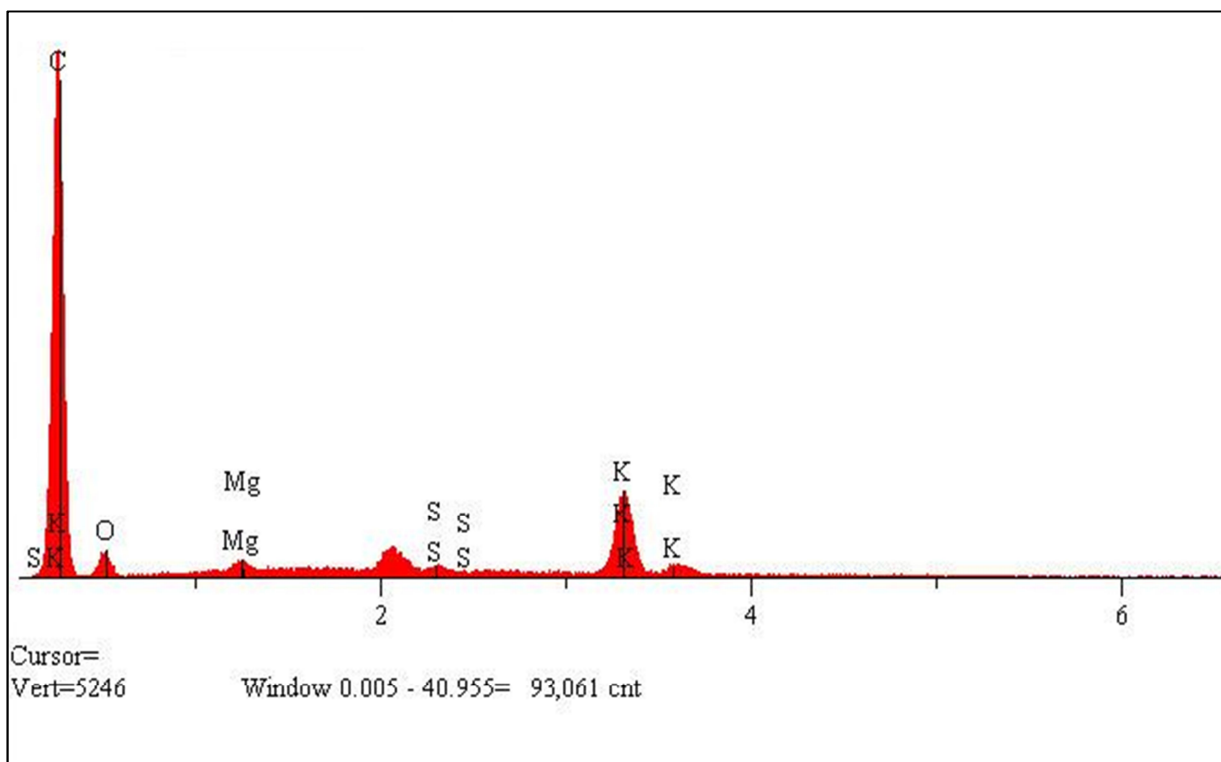


Figura 13 - EDS da amostra CA2.

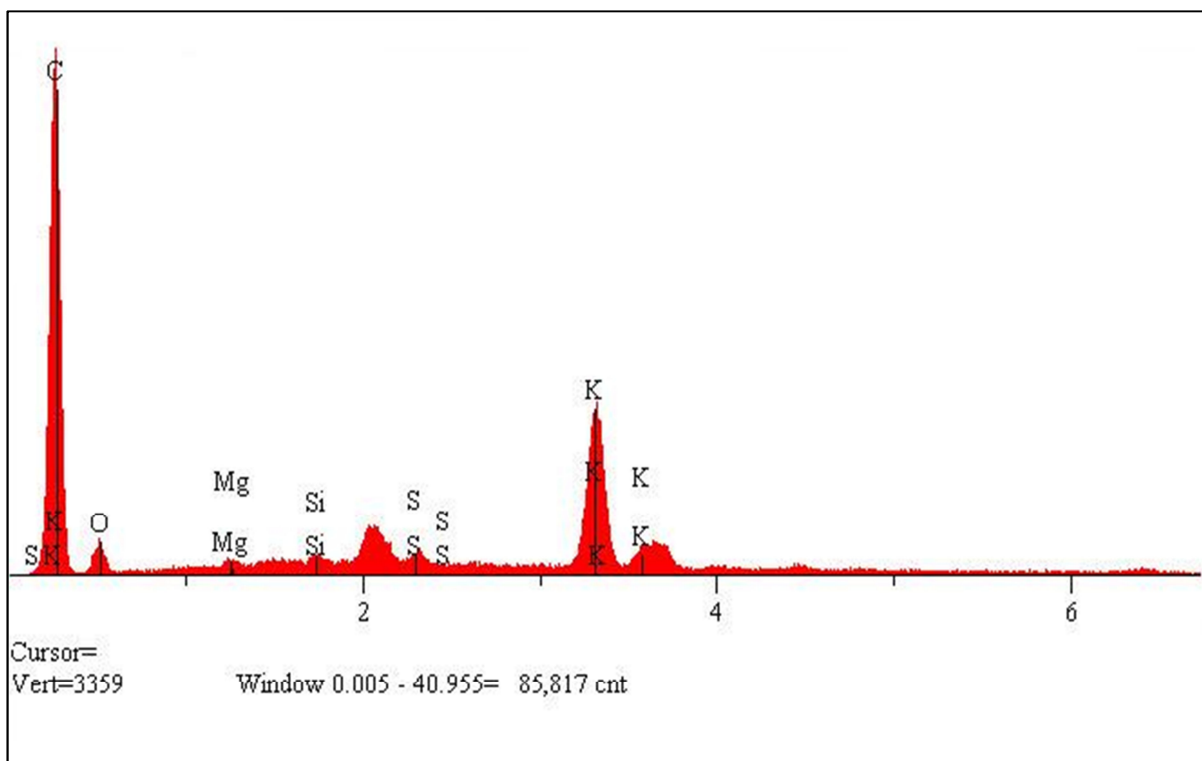
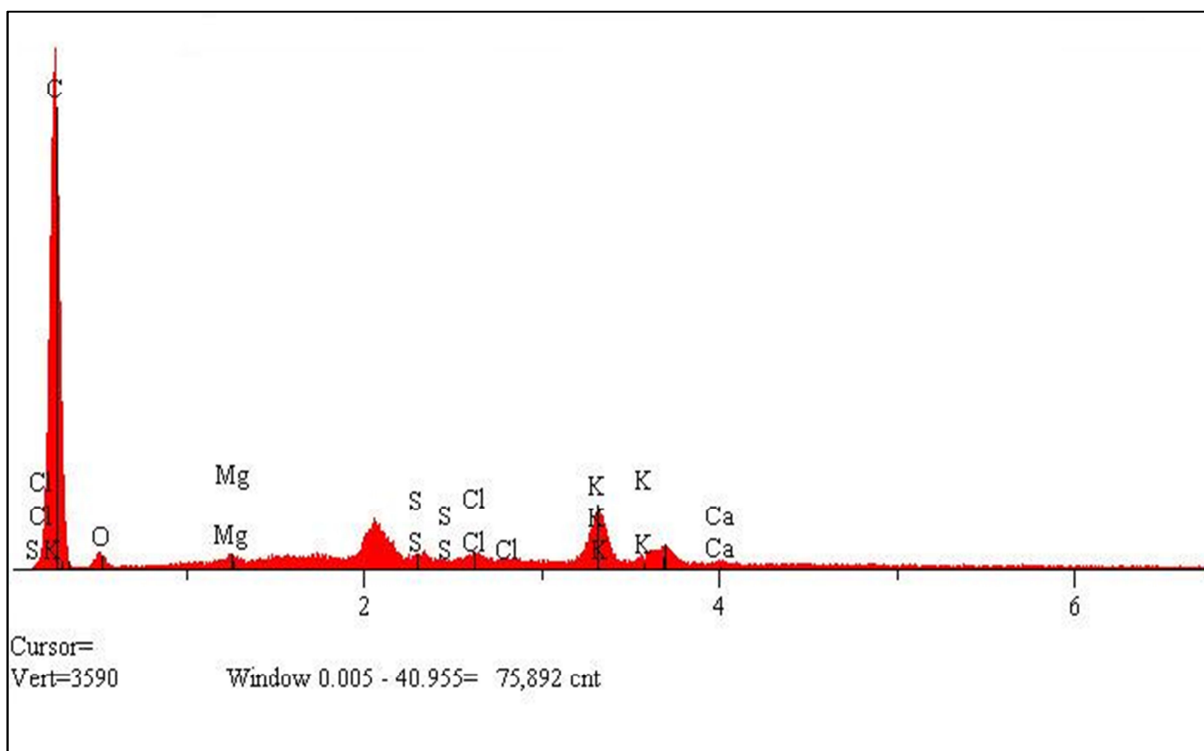


Figura 14 - EDS da amostra do CA3.



Nos EDS apresentados nas figuras 12, 13 e 14, observam-se as bandas representativas dos elementos C, O, Mg, S e K, os quais podem ser considerados como elementos naturais do precursor vegetal em estudo, visto que estavam presentes em todas as amostras analisadas e podem influenciar diretamente nos processos de troca iônica.

5.3.5 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 15, 16 e 17 dos espectros FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} para os respectivos CA1, CA2 e CA3 foram obtidos com objetivo de auxiliar a identificação dos grupos funcionais presentes nas superfícies dos mesmos.

Figura 15 - Espectro de FTIR do CA1.

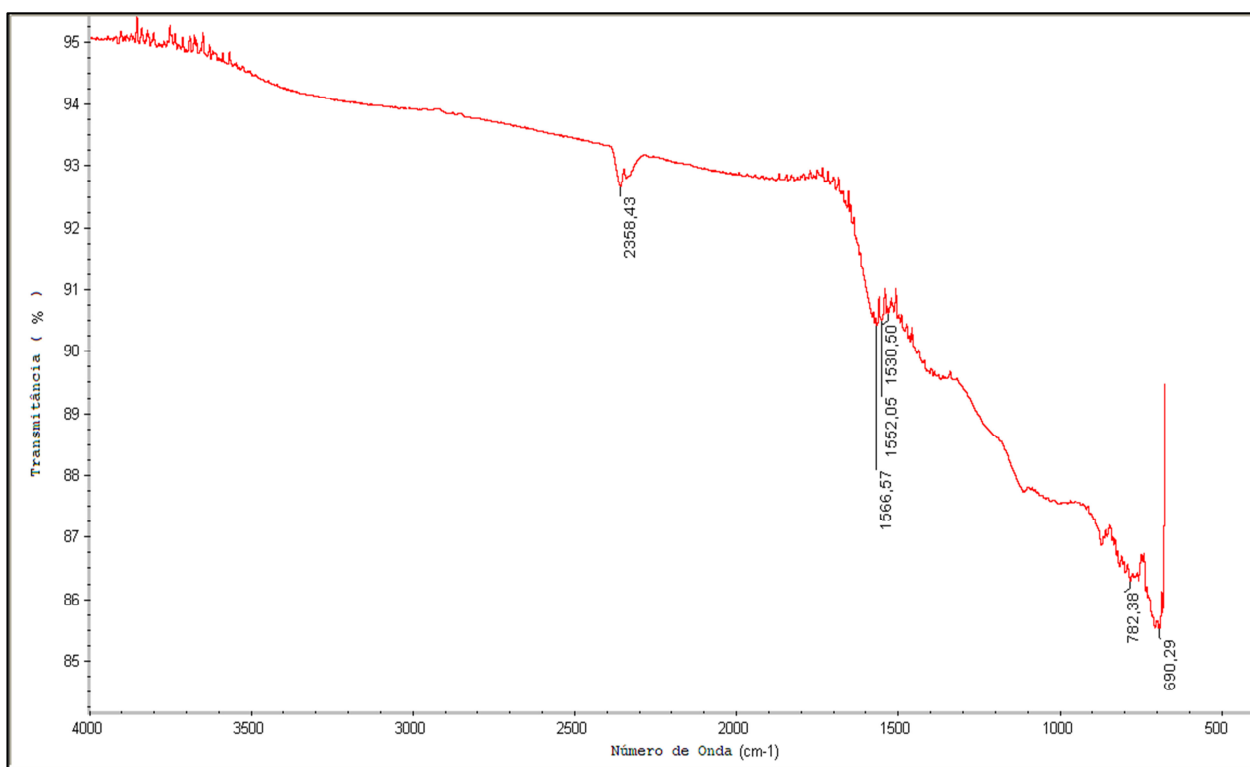


Figura 16 - Espectro de FTIR do CA2.

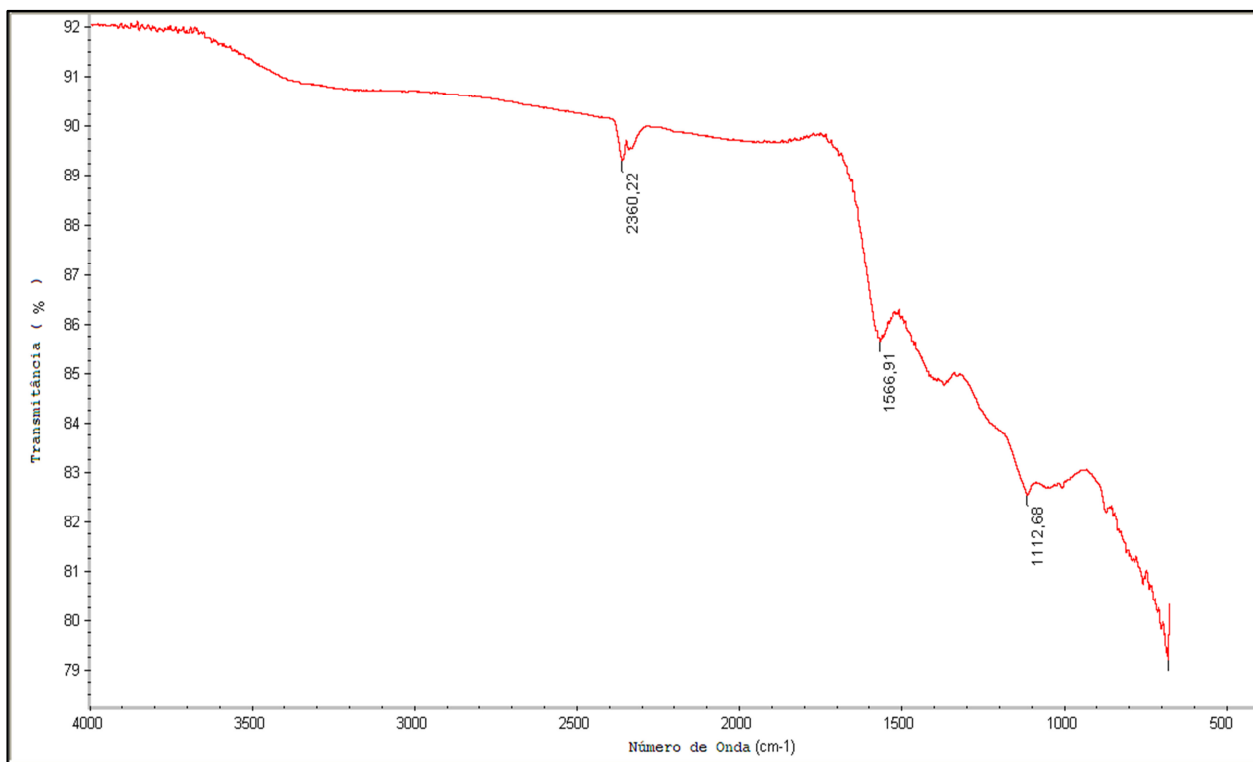
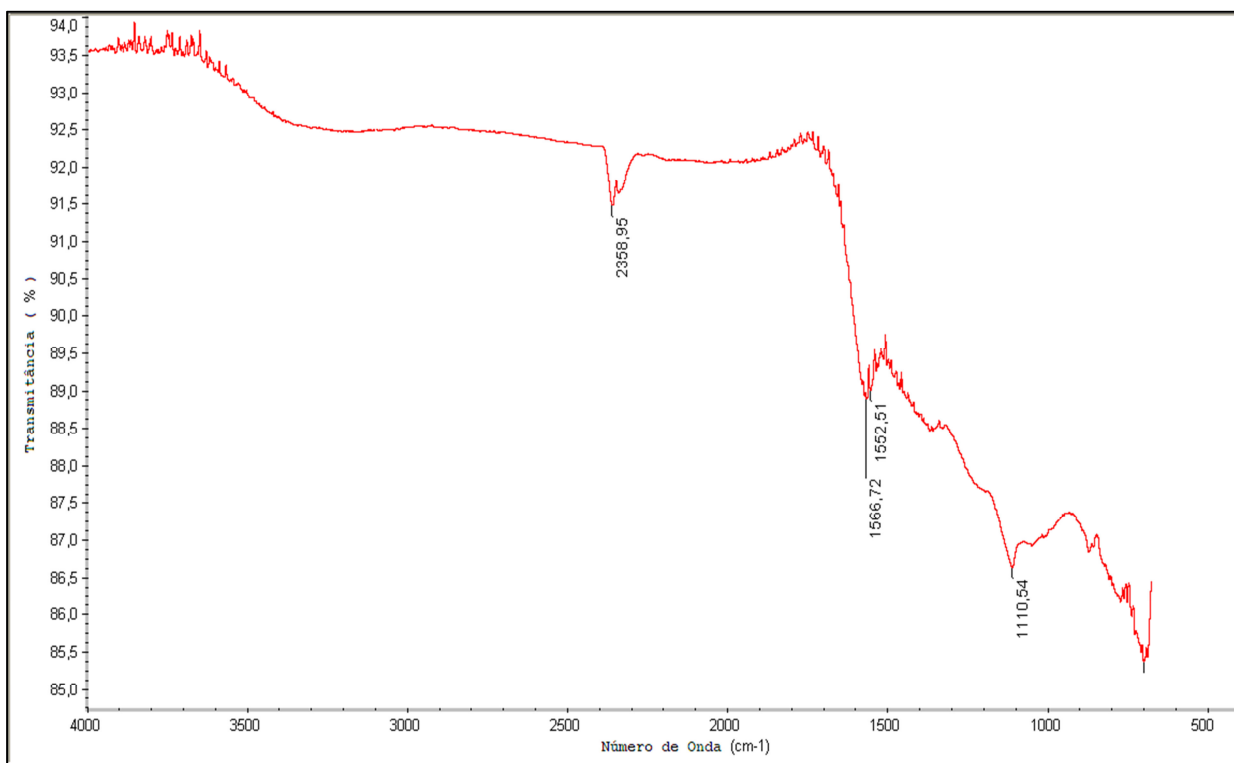


Figura 17- Espectro de FTIR do CA3.



Para uma análise preliminar dos espectros, as duas áreas mais importante a serem observadas são as regiões de $4000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ e de $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, em que as regiões de alta frequência são chamadas de região dos grupos funcionais. A ausência de bandas nas regiões de $1850\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ indica a ausência de grupos que contenham carbonilas e a presença de bandas nos intervalos de $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ indicam a presença de anéis aromáticos (SILVERSTEIN, 2006). Observando os espectros FTIR para as amostras dos CA1, CA2 e CA3, as bandas de absorção em torno de 1760 cm^{-1} a 1710 cm^{-1} indicam picos referentes a grupos carboxílicos (-COOH); as bandas 1480 cm^{-1} a 1340 cm^{-1} indicam a presença de grupos hidroxi fenólicos (-OH); em torno de 1775 cm^{-1} a 1675 cm^{-1} indicam a presença de grupos lactonas (-COOR) e quinonas (Bansal e Goyal, 2005).

Com a titulação de Boehm, posteriormente realizada, somente para o carvão CA2, pode ser confirmada a presença desses grupos funcionais que contribuíram no processo de adsorção de cobre (II).

5.4 ENSAIO PRELIMINAR DE ADSORÇÃO PARA CA1, CA2 E CA3 (SISTEMA BATELADA)

A Tabela 9 apresenta os resultados percentuais da remoção de Cu (II) realizados em triplicata com os resultados das concentrações de equilíbrio ou final representadas por A, B e C para as três amostras em teste.

Tabela 9 -Percentual de remoção de Cu (II).

AMOSTRA	TEMPO (min)	Ci(mg L ⁻¹)	A	B	C	MÉDIA Ce(mg L ⁻¹)	R%
CA1	60	50	2,273	3,828	3,751	3,284	93,43
CA2	120	50	1,173	1,525	1,457	1,385	97,23
CA3	180	50	1,540	1,256	1,829	1,542	96,92

Observando-se os resultados, pode-se dizer que os três carvões nas mesmas condições experimentais em relação ao volume, à massa de carvão, à temperatura, o pH, à concentração inicial de Cu (II), ao tempo de contato e a frequência de agitação apresentaram um excelente percentual de remoção (acima de 90 %). Assim, seria coerente com relação ao tempo de produção e gasto de energia escolher o CA1, mas a escolha para produção foi feita com relação ao maior percentual de remoção, que neste caso foi o CA2.

Comparando os resultados obtidos para CA2 com os de Ramos (2005), que ativou o carvão do caroço do açaí a 950 °C em 1 e 2 h e Pinto (2011), que ativou o caroço do buriti a 900 °C em 1 h, foi possível identificar que o carvão da casca da castanha do Brasil apresentou valores médios mais altos de materiais desprendidos durante a queima e o rendimento mais baixo. Mas, pode-se levar em consideração a temperatura de queima que foram diferentes.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DO CA2

5.6.1 Densidade Aparente (DA)

Os resultados da densidade aparente obtidos a partir da equação (22) com dados experimentais obtidos são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Densidade aparente do CA2.

CORRIDAS	M1	M2	MASSA	VOLUME	DA(g cm ⁻³)
1	42,42	88,38	45,95	100	0,46
2	42,47	88,44	45,97	100	0,46
3	42,46	89,29	46,83	100	0,47
4	42,48	89,57	47,08	100	0,47
5	42,46	89,61	47,14	100	0,47
6	42,47	90,62	48,15	100	0,48
7	42,46	89,92	47,45	100	0,47
8	42,46	90,75	48,27	100	0,48
9	42,47	89,92	47,45	100	0,47
10	42,47	90,99	48,52	100	0,49
Média					0,47
EPM					2,81 E ⁻³

Ao comparar o resultado médio da DA do CA2 com os de Ramos (2005) e Pinto (2011), que foram de 0,4575 g cm⁻³ e 0,8170 g cm⁻³, respectivamente, realizados seguindo as mesmas metodologias, pode-se observar que o valor médio para o carvão da casca da castanha do Brasil é bem próximo com os valores do carvão do caroço do açaí.

5.6.2 Densidade Real (DR)

Os resultados da densidade real, obtidos a partir da Equação (23) com dados experimentais adquiridos adotando a mesma metodologia utilizada por Ramos (2005) para o caroço do açaí, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Densidade real do CA2.

CORRIDAS	MC	MW	MW'	DR(g cm ⁻³)
1	2,00	321,86	321,86	0,95
2	2,07	327,65	327,74	0,94
3	2,12	332,12	332,21	0,96
4	2,01	328,93	329,03	0,95
5	2,06	329,02	329,12	0,95
6	2,05	331,43	331,52	0,96
7	2,03	325,76	325,85	0,96
8	2,06	326,48	326,58	0,95
9	2,02	329,06	329,16	0,95
10	2,05	326,36	326,45	0,96
Média				0,96
EPM				8,82 E ⁻⁴

Ao comparar o resultado médio da DR do CA2 com os de Ramos (2005) e Pinto (2011), que foram de 1,452 g cm⁻³ e 1,7594 g cm⁻³, respectivamente, realizados seguindo as diferentes metodologias para obtenção dos seus valores, pode-se observar que o valor médio para o carvão da casca da castanha do Brasil (no qual foi utilizada a mesma metodologia de Ramos (2005)) é menor que os valores do carvão do caroço do açaí e do buriti. Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), a densidade do carvão cresce de forma proporcional com a temperatura de ativação, estimando-se densidade com valores acima de 0,7 g cm⁻³ para temperaturas superiores a 800 °C.

5.6.3 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH do carvão ativado é um parâmetro de grande significância no processo adsorção. Segundo Mohan e Pittman (2006), os carvões ativados, dependendo da temperatura de ativação, podem ser classificados como ácidos, quando ativados sob temperaturas de 200 a 400 °C ou básicos, quando ativados em temperaturas de 800 a 1000 °C. Para o CA2 ativado a 800 °C foram obtidos os seguintes resultados mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 - pH do CA2.

AMOSTRA	pH	CARACT. DO CARVÃO
1	10,09	Alcalino
2	10,11	Alcalino
Média	10,10	
EPM	0,01	

Como era de se esperar, o carvão CA2 apresentou caráter básico por ter sido submetido a uma temperatura de ativação de 800 °C. Os carvões ativados básico desenvolvem óxidos básicos em sua superfície e em suas cinzas que são responsáveis pela elevação do pH quando em solução, assim adsorvem compostos ácidos (MOHAN e PITTMAN, 2006).

Nos resultados médios do pH obtidos por Ramos (2005) de 8,58 e Pinto (2011) de 10,70, observa-se que ambos apresentaram um caráter alcalino, mas em comparação ao pH do CA2 o valor atingido ficou bem próximo ao CA do caroço de buriti.

5.6.4 Porosidade em leito fixo (P)

Os poros tendem a aparecer devido ao aquecimento na fase de carbonização no qual ocorre o desprendimento de materiais voláteis, em que, foi observada uma fumaça acentuada e de forte cheiro. O resultado obtido da porosidade pela Equação (24) para CA2 é mostrado na Tabela 14.

Tabela 14 - Porosidade do CA2 a 800 °C.

DA	DR	P%
0,46	0,95	51,76
0,46	0,96	52,03
0,47	0,96	51,18
0,47	0,95	50,57
0,47	0,95	50,57
0,48	0,96	49,74
0,47	0,96	50,45
0,48	0,95	49,35
0,47	0,95	50,20
0,48	0,96	49,35
Média		50,52
EPM		0,29

O resultado da porosidade do CA2, quando comparado aos resultados de Ramos (2005) e Pinto (2011) são menores do que os CA's dos caroços do açaí (71,71 %) e buriti (53,56 %), respectivamente, deve-se levar em consideração que o CA2 é menos denso e assim apresentando maior quantidade de poros do que os CA's de açaí e buriti.

5.6.5 Teor de Umidade

O tempo e a temperatura de calcinação são parâmetros importantes para a determinação do teor de umidade. Os resultados obtidos a partir da Equação (25) para a umidade do CA2 são expressos na Tabela 15.

Tabela 15 - Umidade do CA2 a 800 °C⁽¹⁾.

AMOSTRAS	B	C	D	U%
1	37,17	39,17	39,02	7,75
2	29,44	31,44	31,28	8,26
3	21,48	23,48	23,32	8,08
4	24,64	26,64	26,48	8,06
Média				8,04
EPM				0,11

Ao Comparar os valores médios dos carvões de Ramos (2005) 13,82 % e Pinto (2011) 3,72 % com o resultado médio obtido para o CA2, observa-se que este foi menor do que o valor do CA do caroço de açaí e maior do que o do caroço de buriti. Neste caso, podemos levar em consideração que a área, diâmetro e volume dos poros do carvão influenciaram nos resultados de umidade.

¹ Considera-se que **B** é a massa da cápsula com tampa (g); **C** é a massa da cápsula com tampa mais o CA2 (g) e **D** é a massa da cápsula com tampa mais CA2 seco (g).

5.6.6 Teor de Cinzas Total (TC)

No CA2, depois de ativado termicamente, foram detectados alguns elementos químicos como: carbono, oxigênio, potássio, magnésio, silício e sulfato. Esses materiais são capazes de formar cinzas assim possibilitando quantificar o teor de cinzas. Os resultados obtidos quanto ao conteúdo de cinzas pela Equação (26) são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores percentuais do conteúdo de cinzas totais do CA2 a 800 °C⁽²⁾.

AMOSTRAS	B	C	D	TC%
1	37,16	37,38	37,17	4,77
2	29,42	29,61	29,43	4,97
3	21,48	21,65	21,48	4,82
4	24,63	24,79	24,64	4,83
Média				4,85
EPM				0,04

O resultado médio, quando comparado com os resultados de Ramos (2005) e Pinto (2011), indica que o TC para CA2 é maior que o carvão do caroço do açaí (3,28 %) e menor que o carvão do caroço do buriti (8,416 %).

5.6.7 Teor de carbono fixo (CF)

Por se tratar de um material calcinado em temperatura elevada (800 °C), é esperada a presença de materiais carbonáceos depois desse processo. O tempo de exposição e a temperatura de calcinação do carvão apresentam uma direta influencia no valor obtido do teor de carbono fixo (RAMOS, 2005). Neste caso, para obtenção do teor de carbono do CA2 foram considerados alguns parâmetros como: o material volátil (MVCA), a umidade e o conteúdo de cinzas total (TC). Assim, temos o resultado determinado pela Equação 27, expresso na Tabela 17.

²Considera-se que **B** é a massa do cadinho (g); **C** é a massa do cadinho mais o CA2 (g) e **D** é a massa do cadinho mais a cinza produzida após a calcinação (g).

Tabela 17 - Valor percentual do teor de carbono fixo do CA2 a 800 °C.

MVCA (%)	TC (%)	CF (%)
71,81	4,85	23,34

Os valores obtidos do CA2, quando comparados com os valores do carvão dos caroços do açaí (18,69 %) e do buriti (13,904 %) de Ramos (2005) e Pinto (2011), respectivamente, é maior em termos percentuais. Pode-se dizer que esse resultado se deve a materiais orgânicos presentes na estrutura do carvão da casca da castanha do Brasil.

5.6.8 Grupos funcionais de superfície ácida presente no Carvão

A capacidade de remoção de Cu (II) pelo CA2 depende da composição química do carvão da casca da castanha, em que os grupos funcionais ativos são responsáveis pela remoção do Cu (II). Para a determinação dos grupos funcionais, foram adotados métodos como espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), já citado no item (5.3.4) e pela titulação Boehm, que foi realizada somente para o CA2. A Tabela 18 mostra os resultados obtidos através da titulação de Boehm.

Tabela 18 - Resultados da titulação de Boehm.

GRUPOS FUNCIONAIS	MGFSA (mmol g ⁻¹)	MGFSA (%)	EPM
COOH	0,1316	17,91	0,016
COOR	0,0265	3,62	0,026
OH	0,5764	78,48	0,003

Com os resultados adquiridos a partir da Equação (28) para cada titulação, foi possível quantificar os grupos carboxílicos com o valor obtido no ensaio com hidrogenocarbonato de potássio (KHCO₃) (0,1316 mmol g⁻¹ de CA2). Enquanto que a quantidade de grupos fenólicos foram encontrados pela diferença entre os grupos encontrados nos ensaios de titulações com hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de sódio (Na₂CO₃) (0,5764 mmol g⁻¹ de CA2) e o grupos lactônicos pela diferença dos grupos encontrados nos ensaios com carbonato de sódio (Na₂CO₃) e hidrogenocarbonato de potássio (KHCO₃) (0,0265 mmol g⁻¹ de CA2). Nesses ensaios, foi possível identificar maior quantidade de grupos hidroxil fenólicos em relação aos grupos carboxílicos e lactonas. Segundo Liu et al. (2007), os grupos hidroxil fenólicos e lactonas se dissociam em valores de pH mais elevado que os grupos carboxílicos.

5.7 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

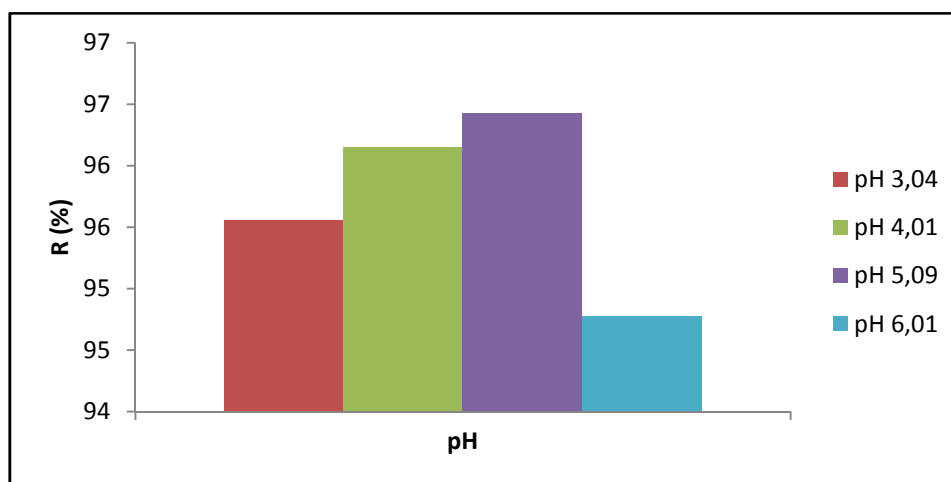
5.7.1 Influência do pH

O efeito da variação do pH no processo de adsorção de Cu (II) é apresentado na Tabela 19 e Gráfico 1. Considerando que os valores da quantidade do metal adsorvido (Q_e) e a eficiência de remoção (R %) desse metal em estudo foram obtidos pelas respectivas equações (30) e (29).

Tabela 19 - Influência do pH na adsorção de Cu(II).

pH	A Ce(mg L ⁻¹)	B Ce(mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹) MÉDIA	EPM	Q _e (mg g ⁻¹)	R (%)
3,04	2,33	2,11	2,22	0,11	3,75	95,56
4,01	2,06	1,79	1,92	0,13	4,44	96,15
5,09	1,85	1,73	1,79	0,06	4,53	96,42
6,01	2,18	3,05	2,61	0,43	4,15	94,77

Gráfico 1 - Eficiência percentual de remoção de Cu (II) em função da variação do pH. Para $m=1,0$ g, $V=100$ mL, $C_i=50$ mg L⁻¹, $DP=0,595\leq D\leq 1,19$ mm, $FA=150$ rpm e $TC=60$ min.



Observa-se (gráfico 1) que o percentual de remoção do Cu (II) foi proporcional com o aumento da faixa do pH, em que todos apresentaram o percentual de remoção acima de 90 %, com a exceção do pH na faixa 6,01, no qual ocorreu a precipitação de hidróxido de cobre II ($Cu(OH)_2$) que, não é interessante para este processo. Neste caso, considerou-se o pH igual a 5,09 o mais adequado para continuar o estudo de adsorção de Cu (II) com CA2 por ser a faixa natural da solução sintética e apresentar maior percentual de remoção do metal em estudo (96,43 %).

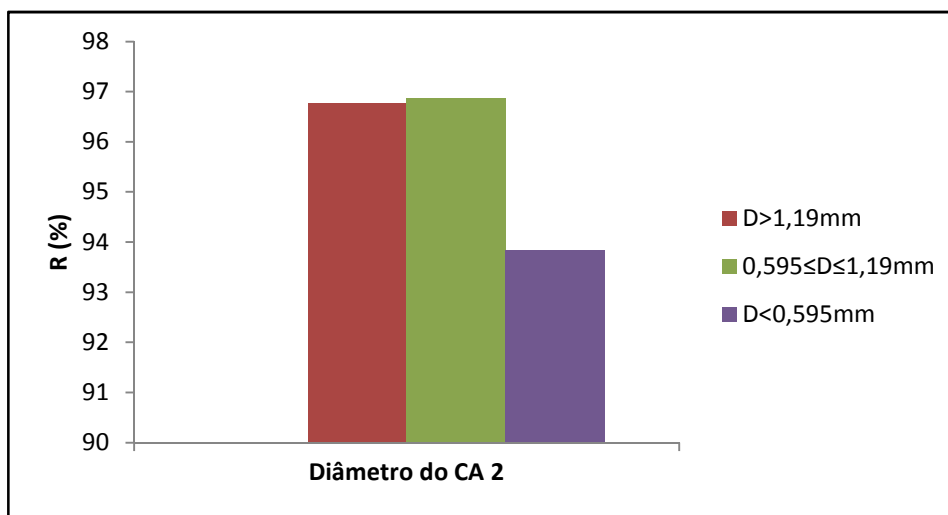
5.7.2 Influência do Diâmetro da partícula

A influência do diâmetro da partícula é um parâmetro importante, visto que a variedade de materiais adsorventes apresenta uma melhor capacidade de adsorção com um menor tamanho de partículas, devido à abertura de minúsculos canais que conseqüentemente influenciam diretamente na superfície de contato entre o adsorvente e o adsorvato em solução (TARLEY e ARRUDA, 2004). O efeito do diâmetro da partícula do CA2 na adsorção de Cu (II) são mostrados na Tabela 20 e Gráfico 2.

Tabela 20 - Influência do diâmetro da partícula do carvão CA2 na adsorção de Cu (II).

DIÂMETRO	A Ce(mg L ⁻¹)	B Ce(mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹) MÉDIA	EPM	Qe (mg g ⁻¹)	R (%)
D>1,19mm	1,39	1,83	1,61	0,22	4,09	96,77
0,595≤D≤1,19	1,64	1,48	1,56	0,08	3,59	96,87
D<0,595	3,27	2,9	3,08	0,18	3,93	93,83

Gráfico 2 - Eficiência percentual de remoção de Cu (II) em função da variação do diâmetro da partícula. Para m=1,0 g, V= 100 mL, Ci= 50 mg L⁻¹, pH= 5,09, FA= 150 rpm e TC= 60 min.



Observa-se que a eficiência de remoção para as três faixas granulométricas escolhidas para este processo foi bem considerada, visto que todos os resultados foram acima de 90 % de remoção de cobre (II). Logo, escolheu-se para os posteriores ensaios de adsorção a faixa intermediária $0,595 \leq D \leq 1,19$ mm.

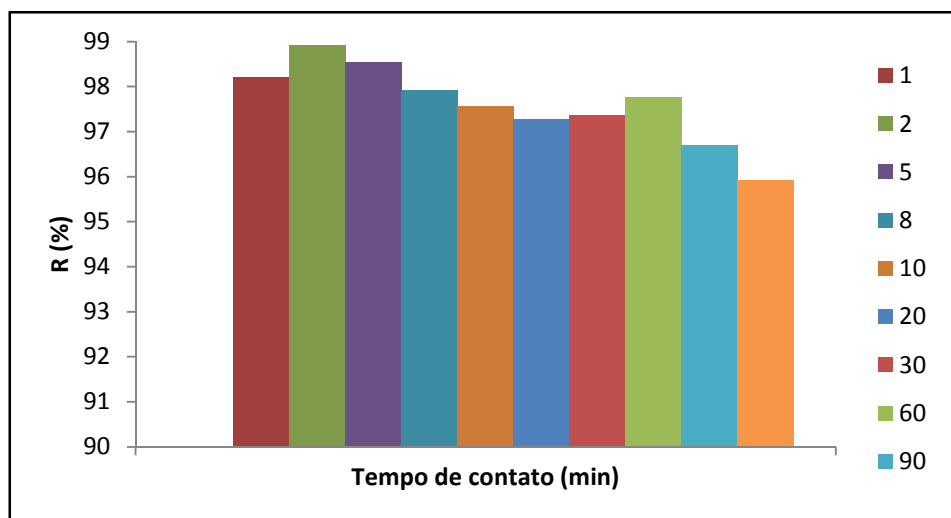
5.7.3 Influência do tempo de contato

Os resultados da eficiência de remoção de cobre (II) pelo CA2 em função da variação do tempo de contato (adsorvente/adsorvato) são apresentados na Tabela 21 e no Gráfico 3.

Tabela 21 - Influencia do tempo de contato do CA2 em solução de Cu (II).

T (min)	A Ce(mg L ⁻¹)	B Ce(mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹) MÉDIA	EPM	Qe (mg g ⁻¹)	R (%)
1	0,74	1,07	0,91	0,16	4,696	98,19
2	0,56	0,52	0,54	0,02	4,637	98,91
5	0,77	0,70	0,74	0,04	4,746	98,53
8	0,99	1,09	1,04	0,05	4,536	97,92
10	1,36	1,07	1,22	0,14	4,121	97,57
20	1,52	1,22	1,37	0,15	4,365	97,26
30	1,24	1,40	1,32	0,08	4,362	97,36
60	1,06	1,17	1,12	0,05	4,589	97,77
90	1,73	1,58	1,66	0,08	4,449	96,69
120	2,12	1,97	2,04	0,08	4,643	95,92

Gráfico 3- Eficiência percentual de remoção em função da variação do tempo de contato. Para m=1,0 g, V= 100 mL, Ci= 50 mg L⁻¹, DP= 0,595≤D≤1,19 mm, pH= 5,09 e FA= 150 rpm.



A influência da variação do tempo de contato nos resultados da eficiência de remoção de Cu (II) é bem expressiva, pois é possível observar que é alcançado muito rápido o equilíbrio de adsorção, visto que para todos os tempos de agitação, o percentual de remoção atingido foi acima de 90 %.

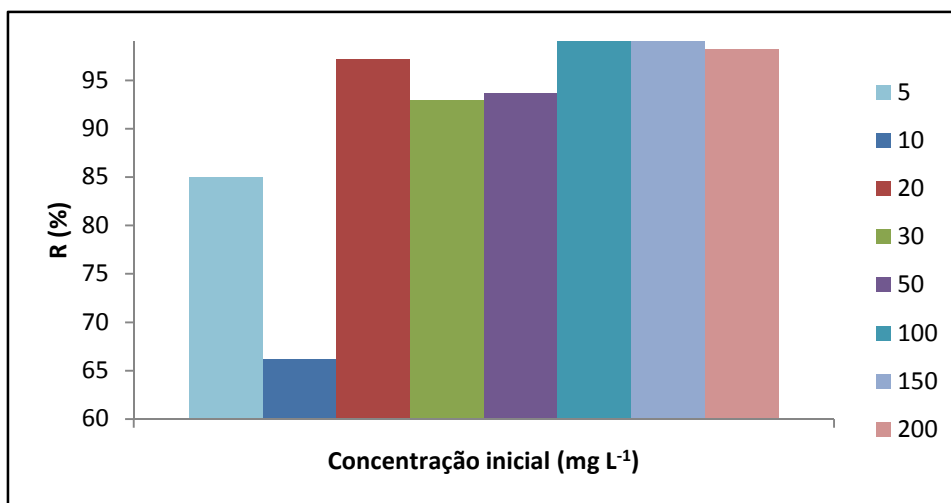
5.7.4 Influência da concentração de equilíbrio

Os resultados da eficiência de remoção de Cu (II) pelo CA2, em função da variação da concentração inicial C_i de Cu (II) em solução, são apresentados na Tabela 22 e no Gráfico 4.

Tabela 22 - Influência da concentração inicial de Cu (II).

C_i (mg L ⁻¹)	A C_e (mg L ⁻¹)	B C_e (mg L ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹) Média	EPM	Q_e (mg g ⁻¹)	(R%)
5	0,85	0,65	0,75	0,09	0,419	84,99
10	3,48	3,29	3,38	0,09	0,651	66,16
20	0,45	0,69	0,57	0,12	1,877	97,16
30	1,43	2,84	2,14	0,70	2,732	92,87
50	3,34	3,02	3,18	0,16	4,386	93,64
100	0,36	0,35	0,36	0,01	9,274	99,64
150	0,47	0,79	0,64	0,16	13,999	99,58
200	2,79	4,43	3,62	0,82	16,774	98,19

Gráfico 4 - Eficiência percentual de remoção de Cu (II) em função da variação da concentração inicial. Para $m=1,0$ g, $V= 100$ mL, $pH= 5,09$, $DP= 0,595 \leq D \leq 1,19$ mm, $FA= 150$ rpm e $TC= 60$ min.



A eficiência de remoção de Cu (II), em função da variação da concentração inicial, foi acima de 90 % para as concentrações 20, 30, 50, 100, 150 e 200 mg L⁻¹, indicando de forma positiva a escolha da concentração de 50 mg L⁻¹ de cobre (II) para os experimentos já descritos. Observa-se que a redução na eficiência de remoção para as concentrações 5 e 10 mg L⁻¹ se deve ao menor fluxo de transferência de massa nas primeiras etapas do mecanismo de adsorção (PINTO, 2011 e BASAL e GOYAL, 2005).

5.8 JUSTE AOS MODELOS MATEMÁTICOS DE CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

5.8.1 Cinética de adsorção

Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais (variação do tempo de contato) aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para o processo de adsorção são apresentados através dos Gráficos 5 e 6, respectivamente, e na Tabela 23.

Gráfico 5 - Modelo cinético de pseudo primeira ordem para CA2.

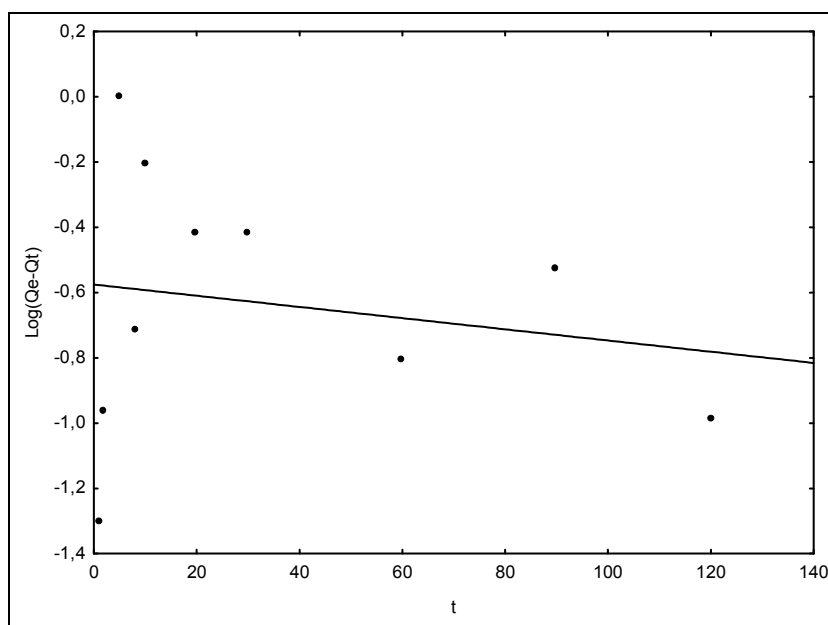


Gráfico 6 - Modelo cinético de pseudo segunda ordem para CA2.

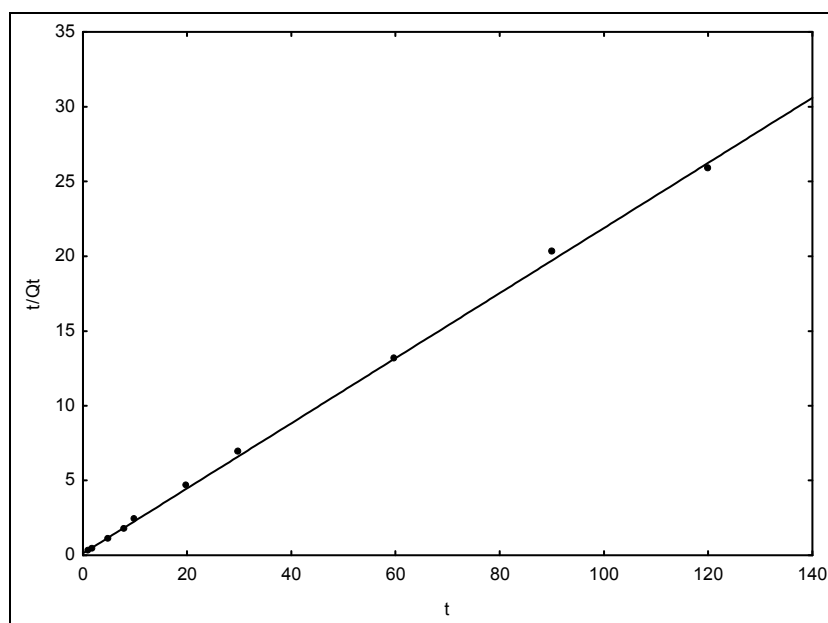


Tabela 23 - Resultados de parâmetros cinéticos para remoção de Cu (II) para CA2.

Pseudo - primeira ordem			Pseudo - segunda ordem		
$Q_{e_{max}}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$Q_{e_{max}}$ (mg g ⁻¹)	R ²
0,5625	0,0039	0,1806	0,4197	4,5916	0,9996

A avaliação dos resultados dos parâmetros cinéticos do processo de adsorção na Tabela 23 foi realizada pela comparação dos coeficientes de determinação (R^2) e das quantidades máximas adsorvidas ($Q_{e_{Max}}$) obtidas por: modelos cinéticos e ensaios experimentais em batelada. O modelo que melhor se ajustou ao processo de adsorção de Cu (II) com CA2 foi o de pseudo segunda ordem, isso se deve ao fato do R^2 ser maior em relação ao do pseudo primeira ordem, ou seja, o modelo consegue predizer 99,96 % do que ocorre com a quantidade máxima adsorvida com o modificar do tempo de contato. Assim, a quantidade máxima adsorvida calculada pelo modelo é muito próximo do valor da quantidade máxima adsorvida experimentalmente ($Q_{e_{Max}} = 4,7458 \text{ mg g}^{-1}$) para o tempo de contato de 5 min o que caracteriza o processo rápido.

5.8.2 Isoterma de Adsorção

Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais (variação da C_i) aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich no processo de adsorção, são apresentados graficamente (Gráficos 7 e 8) e na Tabela 24.

Gráfico 7 - Isoterma Langmuir.

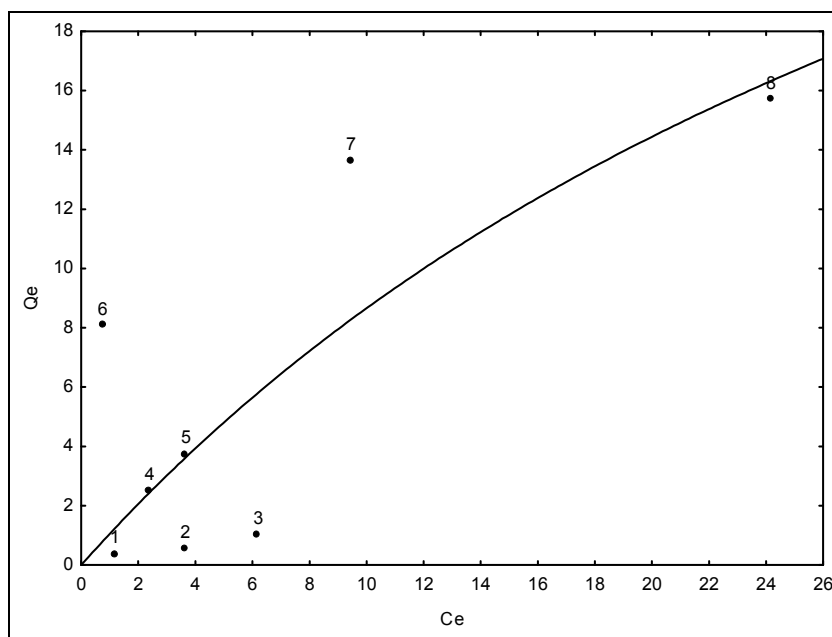


Gráfico 8 - Isoterma Freundlich.

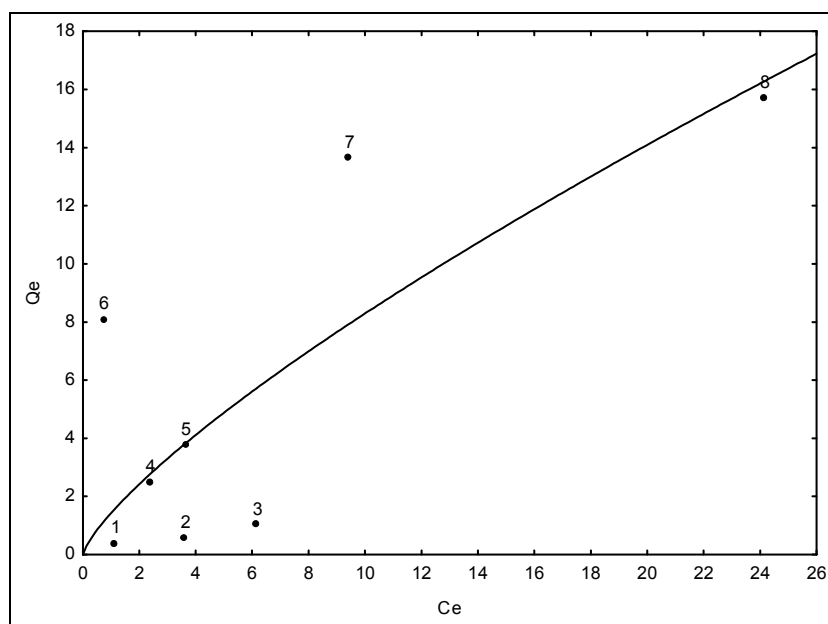


Tabela 25 - Resultados de parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção de Cu (II) para CA2.

Langmuir				Freundlich		
K_L (L mg ⁻¹)	R_L	Q_m (mg g ⁻¹)	R^2	K_F (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1/n	R^2
0,0249	0,4821	43,4392	0,7459	1,4224	0,7656	0,7448

Para avaliação do melhor modelo de isoterma, alguns pressupostos estatísticos podem ser adotados, como é o caso do coeficiente de determinação R^2 . Em razão disso, ao analisar os gráficos 7 e 8 e os parâmetros obtidos para cada modelo apresentados na tabela 24, observou-se que tanto o modelo de Langmuir quanto Freundlich apresentaram razoáveis ajustes de pontos e os valores de $R^2 = 0,74$, logo, foram analisados os demais parâmetros que favoreceram os modelos. Para o modelo de Langmuir, foi obtido o valor do fator de separação (R_L) igual a 0,4821 indicando que a adsorção de Cu (II) para o CA2 é do tipo favorável ($0 < R_L < 1$). Enquanto que, para o modelo de Freundlich, também foram apresentados parâmetros que atenderam as condições favoráveis ao processo, como o valor de 1/n igual a 0,7656.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

6 CONCLUSÃO

-Com o estudo experimental do carvão ativado da casca da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* L.), foi permitido conhecer algumas das propriedades desse bioresíduo que o qualificam como um adsorvente promissor na remoção de cobre (II) em solução sintética.

-Por meio da espectroscopia eletrônica de varredura, foi possível observar a estrutura porosa de forma homogênea para os carvões (CA1, CA2 e CA3), em que a evolução dos poros é proporcional ao tempo de ativação.

-As amostras apresentaram consideráveis valores de área superficial específica na faixa de 437,63 a 505,34 m² g⁻¹ e diâmetro médio de poros na faixa de 2,06 a 2,24 nm o que caracteriza os carvões como mesoporosos.

-Foram detectados por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e titulação de Boehm grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos.

-As propriedades que indicam o caráter alcalino e a presença de grupos funcionais na superfície do CA da casca da castanha contribuíram positivamente no processo de adsorção de Cu (II).

-Obtiveram-se resultados satisfatórios na remoção de cobre (II) com índices de remoção acima de 90% para a maioria das análises.

-Nos ensaios de remoção de cobre (II) em solução com pH igual e maior a 6 ocorreu a precipitação de hidróxido de cobre II (Cu(OH)₂), em que não foi considerada a eficiência de remoção do carvão nesta faixa.

-O processo satisfaz o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, no qual o modelo consegue prever 99,96 % do que ocorre com a quantidade de Q_e em função do tempo. O Q_{e max} (4,5916 mg g⁻¹) obtida pelo modelo foi aproximado do valor da quantidade máxima adsorvida experimentalmente (4,7458 mg g⁻¹).

-O estudo de equilíbrio dos modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram comportamentos semelhantes nos quais ocorreram razoáveis ajustes de pontos experimentais.

-A casca da castanha-do-Brasil como uma interessante alternativa para produção de CA, ajudando na redução de impactos que esses resíduos podem gerar no meio ambiente.

-Nas condições adotadas neste trabalho, o CA da casca da castanha-do-Brasil pode ser utilizado no tratamento de efluentes líquidos.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Produzir carvão ativado adotando outros métodos de ativação, como por exemplo, ativação química;

Efetuar o processo de adsorção em coluna de leito fixo;

Estudar a determinação do ponto de carga zero (PCZ);

Efetuar o estudo de remoção de outros íons metálicos, corantes e etc.;

Realizar ensaios com efluentes industriais;

Realizar estudo completo da adsorção (adsorção/dessorção) para recuperação do metal e da biomassa em estudo;

Realizar estudos comparativos com carvão comercial.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- ARAUJO, L. A. **Estudos das Propriedades Físicas, Químicas e Termofísicas de Óleos Regionais e suas Misturas** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Pará, p. 96, 2008.
- ANDRADE, M. L. A. **Industria do cobre**, 1997. Disponível em: <<http://WWW.bnds.gov.br>> Acesso em: 16.08.2011.
- AMORIM, W. B. **Estudo do processo de dessorção do cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de bioissorção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2007.
- ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6th ed., Oxford University Press: Oxford, v.3. p.106-117, 1997.
- BAI, R. S.; ABRAHAM, T. E. Low-cost supports used to immobilize fungi and reliable technique for removal hexavalent chromium in wastewater. **Bioresour. Technol.** v. 87, n. 17, 2003.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**, Boca Raton: Taylor & Francis. p 497, 2005.
- BARROS, A. R. B.; **Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, p. 89, 2001.
- BARROS, A.R.B.; MOREIRA, R. F. P. M., JOSÉ, H.J. Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes, **Revista Tecnológica**. Ed especial, p. 65- 72, 2000.
- BEZERRA, C.W.B.; **Caracterização química da aguardente de cana-de-açúcar: determinação de álcoois, ésteres e dos íons Li^{+1} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cu^{+2} e Hg^{+2}** . São Carlos: Instituto de Química de São Carlos. 1995.
- BILBÃO, R., MILLERA, A., ARAUZO, J., Kinetics of Weight Loss by Thermal Decomposition of Xylan and Lignin. Influence of Experimental Conditions, **Thermochim. Acta**, v. 143, p. 137, 1989.
- BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, **Carbon**, v. 32, p. 759-769, 1994.
- BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145-149, 2002.
- BORBA, C. E., **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

BRANDÃO, P. C.; **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivado do petróleo, de efluentes**. Dissertação (Mestrado em engenharia Química). Faculdade de Engenharia química da UFU. Uberlândia. p. 160, 2006.

BRENNAN, J. K.; BANDOSZ, T. J.; THOMSON, K. T.; GUBBINS, K. E., Colloids and Surfaces. **A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.187, p. 539, 2001.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 301-319, 1938.

CAMARGO, J. R.; GODY JR, E.; EBI NUMA, C. D. Na evaporative and desiccant. Cooling system for air conditioning in humid climates. **J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng.** v.27, p. 243-247, 2005.

CASTANHA DO BRASIL. Ache tudo e região: O portal do Brasil. (fotografias). Disponível em <http://www.achetudoregiao.com.br/arvores/castanheira>> Acesso em 20.05.2012.

CASTANHA DO BRASIL. Wikipédia: A enciclopédia livre. (imagens). Disponível em: < <http://pt.wikipedia.org/wiki/Castanha-do-par>> Acesso em 22.07.2011.

CASTELLAN, G. W. **Adsorção sobre sólidos: Em Fenômenos de superfície**. Físico-Química, 3. ed, Livros Técnicos e Científicos editora, 1978.

CASTILLA, C. M.; RAMÓN, M. V. L.; Changes in Surface Chemistry of Activatedcarbons by Wet Oxidation. **Carbon**. v. 36, p. 1995-2001, 2000.

CAZIÑARES, R.O.; Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, **Revista Latinoamericana de Microbiología**, v. 42, p. 131 -143, 2000.

CIOLA. R., **Fundamentos da Catalise**. São Paulo: Editora Moderna, USP, 1981.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. p. 90. 2003.

CLUBE DE QUÍMICA. **A contaminação por cobre**, 2009. Disponível em: <<http://www.clubedequimica.com/index.php>>. Acesso em 22/05/2012.

CONAMA Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e Padrões de Lançamento de Efluentes**. Diário Oficial da União, Brasília, 2005.

DI BERNARDO, L. **Método e Técnicas de Tratamento de Água**. 2. ed. Rio de Janeiro: ABES. v. 2, 2005.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. Di B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2.ed. São Carlos: RiMa. v.2. cap. 18: Precipitação e adsorção, p. 1495-1535, 2005.

DONADIO, L. C.; MÔRO, F. V.; SERVIDONE, A. A. **Frutas nativas**. São Paulo: Novos Talentos, 2002.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. Editora Guanabara dois, Rio de Janeiro, 1982.

FRANHI, J. G. **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados: O exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados**. São Paulo. Tese (Doutorado em Geoquímica e geotectônica). Universidade de São Paulo, 2004.

GABALLAH, I.; KILBETUS, G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, **Journal of Geochemical Exploration**, v. 62, p. 248-286, 1998.

GRATUITO, M. K. B. et al. Production of activated carbon from coconut Shell: Optimization using response surface methodology, **Bioresource Technology**, 99: 4887, 2007.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2 ed. London: Academic Press, p. 40-48, 1982.

HO, Y.S.; McKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Eng Journal**, v. 70, p. 115-124, 1998.

HOMMA, A. K. O. Cemitério das Castanheiras. **Ciência Hoje**. São Paulo, v.34, n. 202. Março: 2004.

IBGE: **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>> Acesso em 03.05.2012.

IUPAC: **União Internacional de Química Pura e Aplicada**. Reporting Physiosorption data for gás/solid sistem. V.54, p. 2201-2218, 1982.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active Carbon**. Chichester: Ellis Horwood, 1991.

KUMAR, K.V.; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1198-1202, 2006.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LATINI, A. A. F. **Produção de adsorvente a partir de resíduo do processamento de café solúvel visando a adsorção de aminoácidos em solução**. Dissertação (Mestrado). Programa de pós Graduação em Engenharia Química da UFMG, 2006.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. p. 62-71.

LEON Y LEON, C. A., RADOVIC, L. R., in: P. A., **Chemistry and Physics of Carbon**, New York: Throrer (1992).

LETTERMAN, R. D. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5 ed. New York: McGraw-Hill: American water Works Association, 1999.

LIU, S.X.; CHEM, X.; LIU, Z. F.; WANG, H. L. Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification. **Journal of Hazardous Material**, v. 141, p. 315-319, 2007.

LOPEZ-RAMON, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.; MARIN-CARRASCO, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, **Carbon**, v. 37, p. 1215-1221, 1999.

LOPES. C. **Adsorção e compartimento de cobre e zinco em latossolo vermelho com aplicação de dejetos suíno**. Dissertação (Mestrado). Universidade do Estado de Santa Catarina. p. 22-23, 2009.

LOWELL, S.; SHIELDS. J. E., **Powder Surface Area and Porosity**, 3rd ed. Sidney: Champman & Hall (1991).

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soil**. 1ed. New York: Oxford University Press. p. 341, 1994.

McBRIDE, M.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd e Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, v.48, p.337-346, 1997.

MENEZES, T. J. B. **Castanha do Pará na Indústria de Alimentos e Bebidas**. v. 04, n. 05, p. 42-43, 1968.

MESQUITA, J. P., **Estudo do comportamento eletroquímico de materiais de carbono como função da estrutura e química superficial**, Dissertação (Mestrado), UFSJ, São João Del Rei, 2008.

MOHAN, D.; PITTMAN Jr, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**. v. 137, p. 762–811, 2006.

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, **Carbon**, v. 42, p. 83–94, 2004.

MILIARUM site institucional, **Contaminación por metales pesados**. Disponível em: <<http://www.miliarium.com/Proyectos/Suelos/Manuales/Contmetalespesados.asp>>. Acesso em: 21/11/2011.

MATTIGOD, S.V.; PAGE, A.L. Assessment of metal pollution in soil. In: THORNTON, I. (Ed.) **Applied Environmental geochemistry**. London: Academic Press, 1983. Cap 12, p. 355-394.

NAMANE, A.; MERKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECH-BENSEMRA, N.; HELLAL, A. , Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffer grounds by chemical activation with ZnCl_2 and H_3PO_4 , **Journal of Hazardous Materials**, B119: 189, 2005.

NCIBI, M. C.; MAHJOUB, B.; SEFFEN, M. Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dyes onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modeling analysis. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5582-5589, 2008.

NEVES, C. A. A Castanha do Pará. **Revista de Agricultura**, outubro, novembro e dezembro, 1987.

NOWICKI, H. G.; GREENBANK, M.; MORRICAL, R. **Application of ASTM activated carbon test methods to utility fly ash**. Disponível em: <<http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/02/ubc/nowickisummary.pdf>>. Acesso disponível em 26/04/2011.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Low-Cost Adsorbents from Agri-Food Wastes. In: GRECO, L. V.; BRUNO, M. N. (Eds.) **Food Science and Technology: New Research**. New York: Nova Publishers, p. 171-209, 2008.

OLIVEIRA, J. M. C.; LOBO, P. C. Avaliação do Potencial Energético de Resíduos de Biomassa Amazônica. **Enc. Energ. Meio Rural**. An. 4. p.1-8, 2002.

ÖZER, A.; ÖZER, D. Comparative stud of the biosortion heats. **Joernal of Hazardous Materials**, v. B100, p. 219-229, 2003.

PEDROSO, M. F. M.: LIMA , I. V.; **Ecotoxicololegia do cobre e seus componentes**. Salvador: CRA. p. 128, 2001.

PENNACCHIO, H. L. Castanha-do-brasil proposta de preço mínimo safra 2006/2007. **In Revista Conab**, jan.-abril, p. 124-127, 2007.

PERRY, R. H.; CHITON, C. H. **Chemical Engineers' Handbook**. 7th edtion. McGraw- Hill: New York, 1997.

PERUCH, B. M. G. **Adsorção de Corantes Têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. Dissertação (Mestrado) Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 1997.

PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. p. 80, 2003.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Quim. Nova**. v. 23, n. 4. p. 477- 481, 2000.

PINE, S.H.; **Organic Chemistry**, 5ª edição, McGraw-Hill International Editions, Chemistry Series, ISBN 0-07-100242-1, 1987.

PINTO, M. V. S. **Obtenção e caracterização de carvão ativado do caroço do buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) para avaliar o processo de adsorção de uma Solução de Cu II.** Belém, PA, 2009. Dissertação (Mestrado) Universidade de Federal do Pará, 2011.

PURI, B. R., in: P. L. Walker Jr., **Chemistry and Physics of Carbon**, New York: Marcel Dekker, (1970).

RAMOS, M. A. B. **Remoção de Íon Cr (III) de Solução Aquosa por Adsorção e Biossorção em Carvão Ativado e Levedura Imobilizada.** Belém, 2005. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Pará, 2005.

RAMALHO, R. S, **Introduction to Wastewater Treatment Processes**, New York, p. 705, 1977.

RAMÓN, M. V. L.; STOECKLI, F.; CASTLLA, C. M.; MARÍN, F. C.; **On the Chacacterization of Acis and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques.** Carbon 37, p.1215–1221, 1999.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral). Ouro Preto: Escola de Minas da UFOP. p. 106. 2006.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. El. Carbón activado como adsorbente en descontaminacion ambiental. In: RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (Ed.) Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. **Madrid: Ediciones CYTED.** p. 37-52, 2004.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F., **The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, Carbon**, p. 36, 159-175, 1998.

RUTHVEN, D.M. Encyclopedia of separation Technology, New York: John Wiley & Sons v.1, p.94-126. 1997.

RUTHVEN, D.M., “Principles of Adsorption and Adsorption Process”, Ed. John Wiley&Sons, New York, 1984.

SÁNCHEZ, J.C.D.FERNANDES, I.D. ; MERGEL, N.M.D. **Meio Ambiente e Carvão - Impactos da exploração e utilização.** Cap. 9. Amostragem e Caracterização Físico-Química. Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Porto Alegre, p.175-210, (2002).

SARGETELLI, V.; MAURO, A.E.; MASSABNI, A.C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem: **Química Nova.** 19(3): p. 290-293. 1996.

SCHETTINO JR, M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. Preparations and Characterization of Chemically Activated Carbon from Rice hulls. **Química Nova**, 30(7): P. 1663-1668. 2007.

SCHNEIDER, E. R. **Plantas Aquáticas: Adsorventes naturais para melhoria da qualidade das águas.** Porto Alegre. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2003.

SCHNEIDER, R. M. et al. Adsorption of chromium ions in activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 132, p. 355-362, 2007.

SERRANO, R.O.P. **Regeneração e estrutura populacional de *Bertholletia excelsa* H.B.K. em áreas com diferentes históricos de ocupação no vale do Rio Acre (Brasil)**. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Manejo de Recursos Florestais) – Universidade Federal do Acre - UFAC. Rio Branco, p. 59, 2005.

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

SIMONICH, S.L., HITES, R.A., Organic pollutant accumulation in vegetation, *Environmental Science & Technology*, p. 2905-2914. 1995.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R., **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 8ª ed. 2006.

SNOEYINK, V., Adsorption of organic compounds. In: *WATER QUALITY AND TREATMENT: A HANDBOOK OF COMMUNITY WATER SUPPLIES*. **Mc Graw Hill**, Nova York, EUA, p. 781-867, 1990.

SOARES, A. G; **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**. Campinas: Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP, (Tese, Doutorado em Física). p.136, 2001.

SOARES, R.A.R.; **Adsorção em carbono ativado do ouro contido em lixívia de tiocianato**, Dissertação (Mestrado), DCMM, PUC-Rio 1996.

SOUZA, A. H. **Castanha do Pará - estudos botânico, químico e tecnológico**. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, serviço de Informação Agrícola, v. 23, 1963.

SOUZA, P. F. Tecnologia de Produtos Florestais. **Imprensa Nacional** - Rio de Janeiro. p. 274-288, 1945.

SOUZA, R. S. **Adsorção de cromo (VI) de soluções diluídas, utilizando CAG por Sistema em Batelada e em Leito Fixo**. Belém, 2008. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Pará, 2008.

STATSOFT, Inc. (2004). *STATISTICA* (data analysis software system), version 7.0. Disponível em: <[http:// www.statsoft.com](http://www.statsoft.com)>.

STEVENSON, F. J.; CYELES, C. N. P., **Micronutrients**. A Wiley- interscience publication. p.380, 1986.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Elsevier Applied Science: Amsterdam. p. 306, 1990.

SILVERSTEIN, R. M. ; WEBSTER, F. X. ; KIEMLE, D. J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, 2007.p .490.

TARLEY, C.R.; ARRUDA, M.A.; Biosorption of heavy metals using Rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents, **Chemosphere**, v. 54, p. 987 -995, 2004.

TRAPP, S., MIGLIORANZA, K.S.B., Mosbaek, Sorption of lipophilic organic compounds to wood and implications for their environmental fate. **Environmental Science & Technology**, 35, p.1561-1566, 2001.

TONINI, H. **Castanheira-do-brasil: uma espécie chave na promoção do desenvolvimento com conservação**. Boa Vista: EMBRAPA Roraima. p.3, 2007.

VALDÉS, H.; SÁNCHEZ-POLO, M., RIVERA-UTRILLA, J. **Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon**, Langmuir, v. 18 p. 2111- 2116. 2002.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para remoção de efluentes Têxteis em Batelada e coluna de Leito Fixo**.Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

VEGLIO, F.; ESPOSITO, A.; REVERBERI, A.P. Standardization of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modeling study, **Process Biochemistry**, v. 38, p. 953-961, 2003.

VOLESKY, B.; **Biosorption of heavy metals**, CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 396 , 1990.

VOLESKY, B.; Removal of heavy metals by biosorption, in: M.R. Ladisch, A. Bose Eds., *Harnessing Biotechnology for the 21st Century*, **American Chemical Society**, Washington, DC, 1992.

VOLESKY, B.; Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203 -216, 2001.

VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools, **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 179-190, 2003.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**, BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, p. 326, 2004.

WEBER JR, W.J., MCGINLEY, P.M., KATZ, L.E., **Sorption phenomena in subsurface systems:concepts, models and effects on contaminant fate and transport**, Water research, p.25, 199-528, 1991.

WAGGONER, D.J.; BARTNIKAS, T.B.; GITLIN, J.D. The role of copper inneurodegenerative disease: **Neurobiology of Disease**. v. 6, p. 221-230, 1999.

WEBB, P. A.; ORR, C.; **Analytical Methods in Fine Particle Technology**; Norcross: Micromeritics Instruments Corp., p. 301, 1997.

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. p. 410.

YANG, T., LUA, A.C., "Characteristics of activated carbons prepared from pistachio – nut shells by physical activation". **Journal of Colloid and Interface Science**; v. 267, p. 408-417, 2003.

ZOUBOULIS, A.I.; LOUKIDOU, M.X.; MATIS, K.A.; Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, **Process Biochemistry**; v. 39, 2004. p. 909 -916.

ANEXOS

APÊNDICE A
GRÁFICOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N₂ A 77K

Gráfico 1 A - Gráfico logaritmo da isoterma do CA1

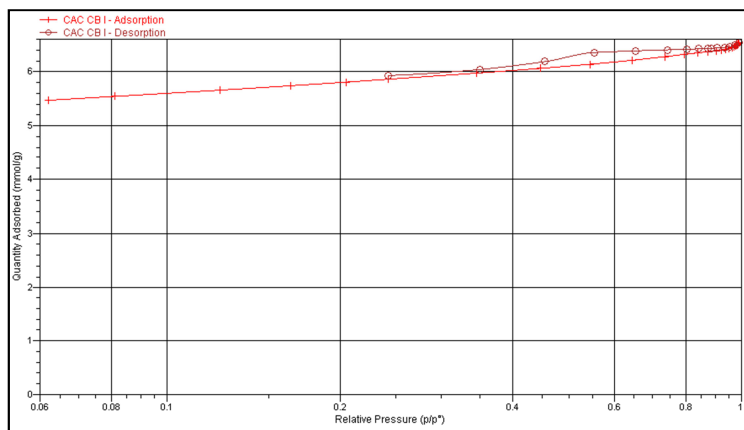


Gráfico 2 A - Gráfico logaritmo da isoterma do CA2

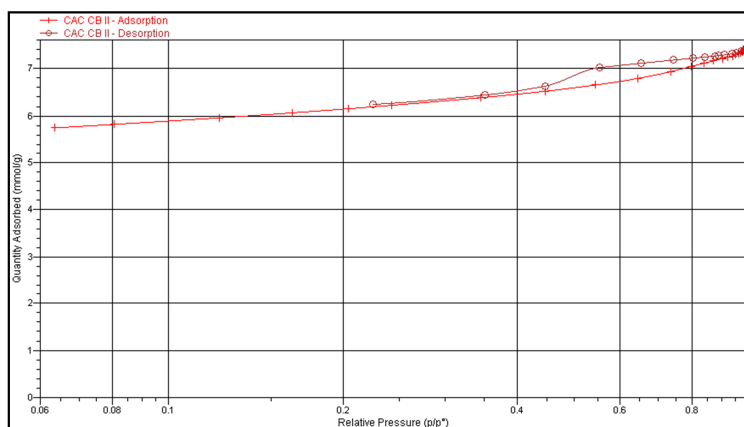
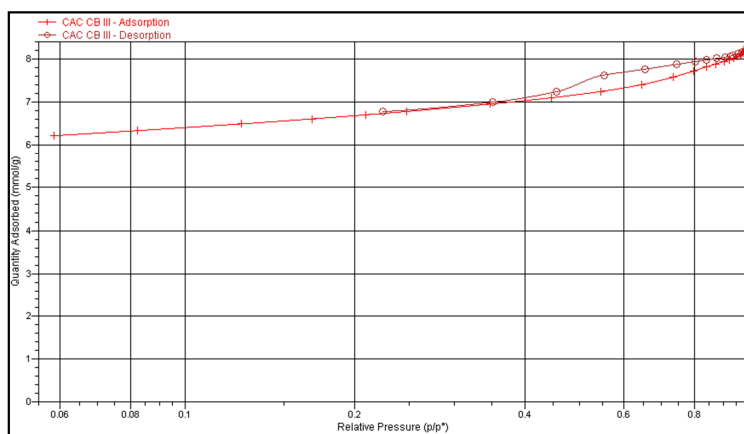


Gráfico 3 A - Gráfico logaritmo da isoterma do CA3



APÊNDICE B
GRÁFICOS DA ÁREA SUPERFICIAL

Gráfico 1 B - Área superficial BET do CA1

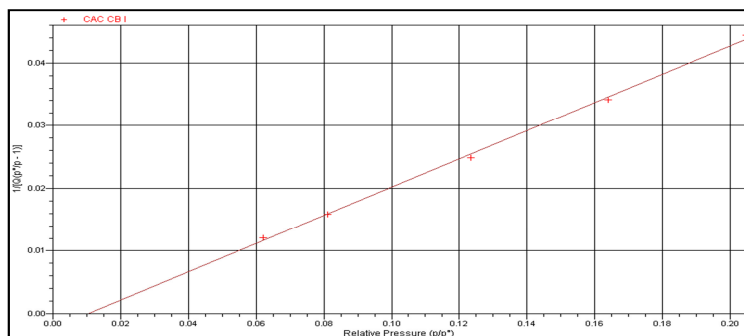


Gráfico 2 B - Área superficial BET do CA2

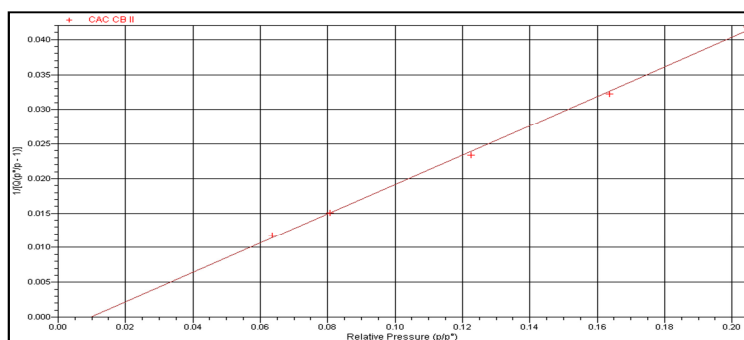


Gráfico 3 B - Área superficial BET do CA3

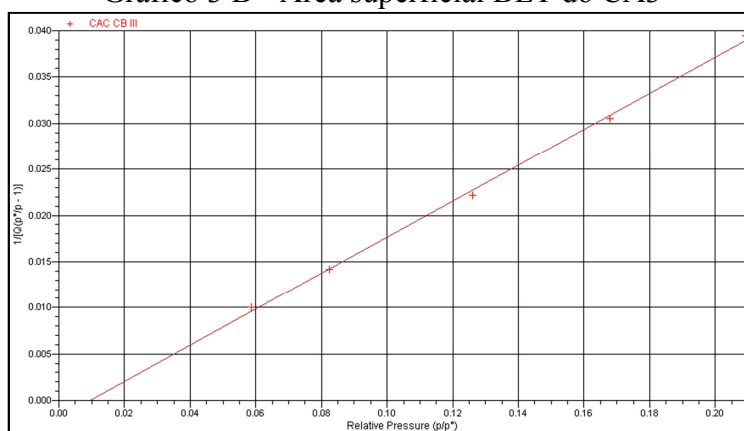


Gráfico 4 B - Área superficial de Langmuir do CA1

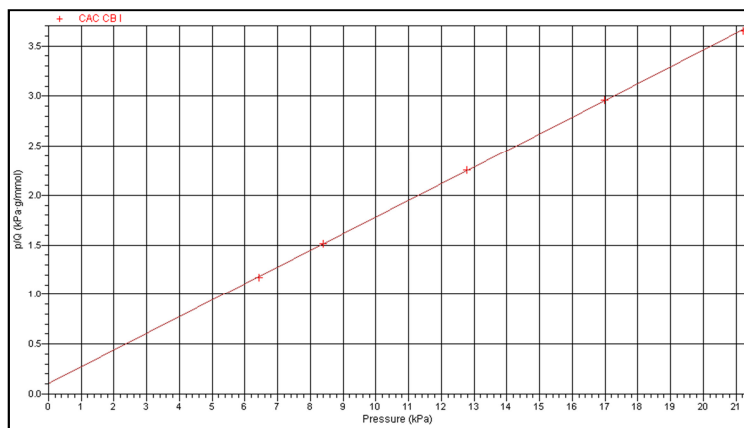


Gráfico 5 B - Área superficial de Langmuir do CA2

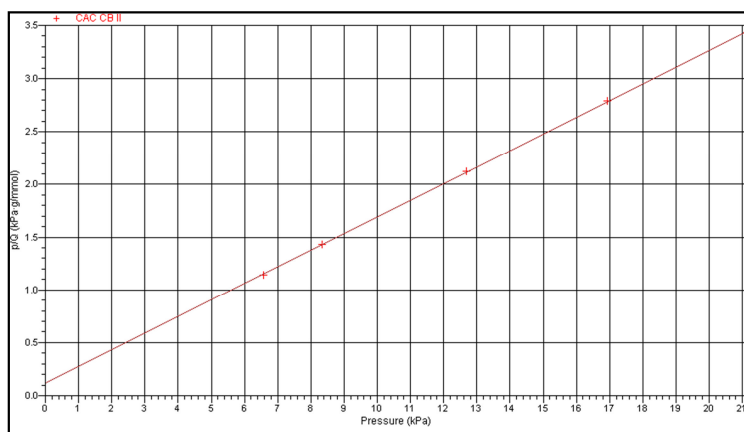
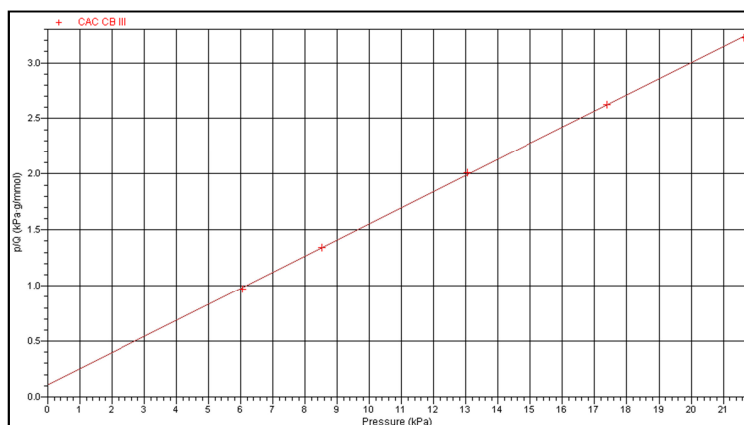


Gráfico 6 B - Área superficial de Langmuir do CA3



APÊNDICE C
GRÁFICOS DA ADSORÇÃO DO VOLUME DO PORO

Gráfico 1 C - Volume acumulado do poro do CA1 BJH (LARGER)

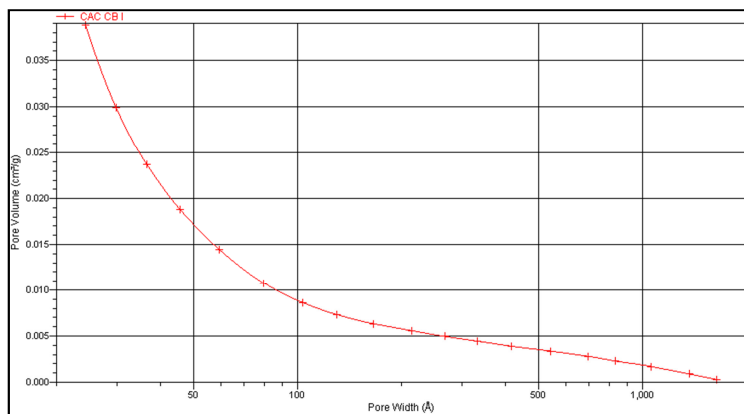


Gráfico 2 C - Volume acumulado do poro do CA2 BJH (LARGER)

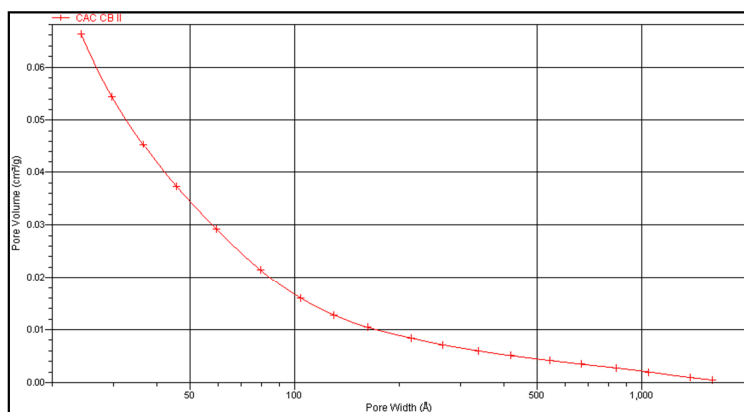


Gráfico 3 C - Volume acumulado do poro CA3 BJH (LARGER)

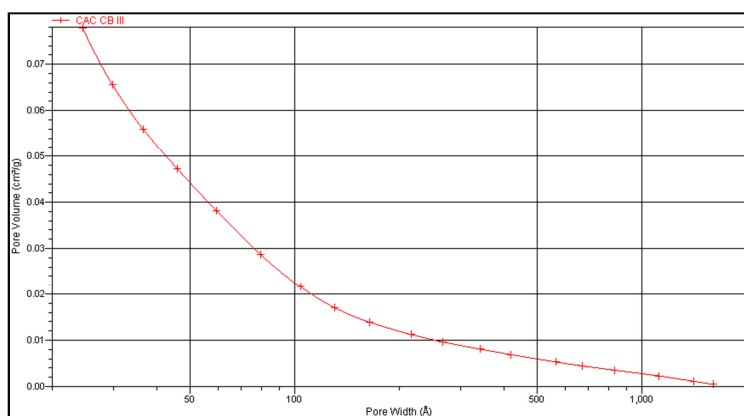


Gráfico 4 C - Volume do poro do CA1 BJH (dV/dW)

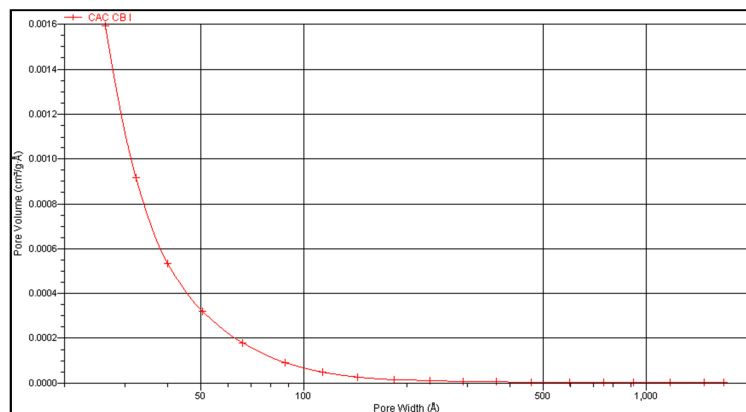


Gráfico 5 C - Volume do poro do poro do CA2 BJH (dV/dW)

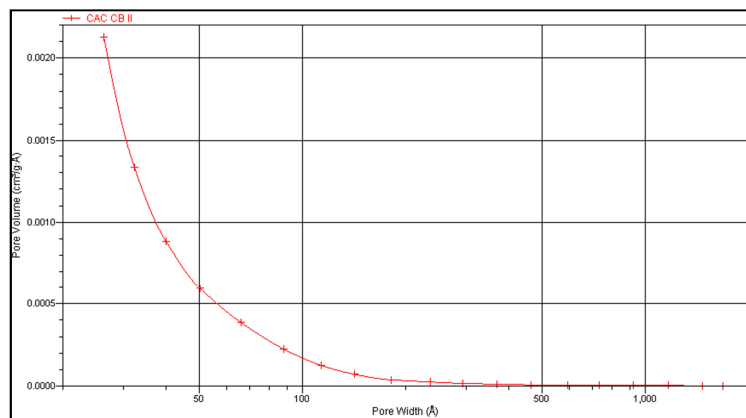


Gráfico 6 C - Volume do poro do poro do CA3 BJH (dV/dW)

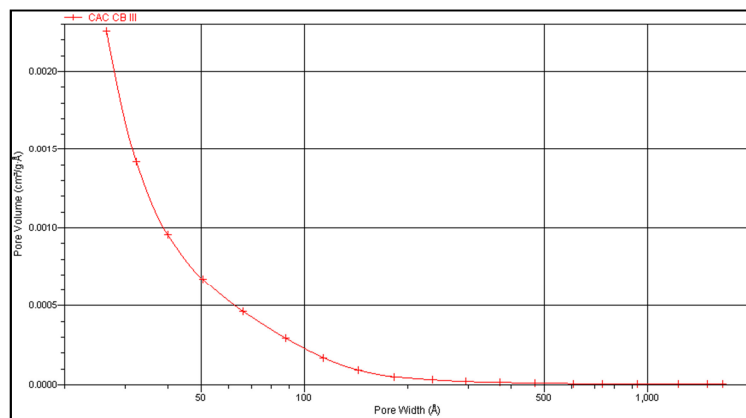


Gráfico 7 C - Volume do poro do CA1 BJH (dV/dLog(W))

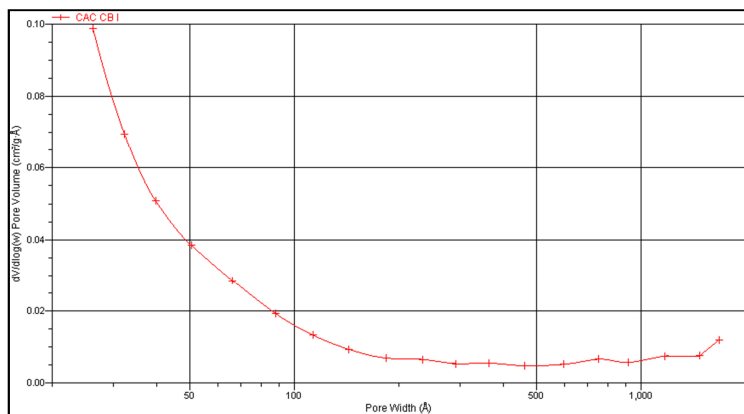


Gráfico 8 C - Volume do poro do CA2 BJH (dV/dLog(W))

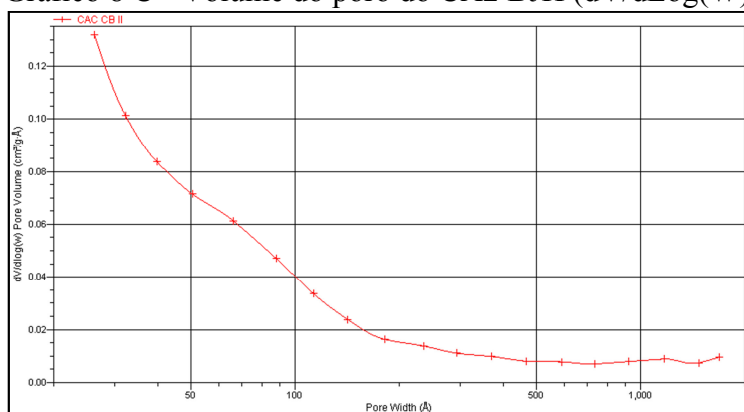
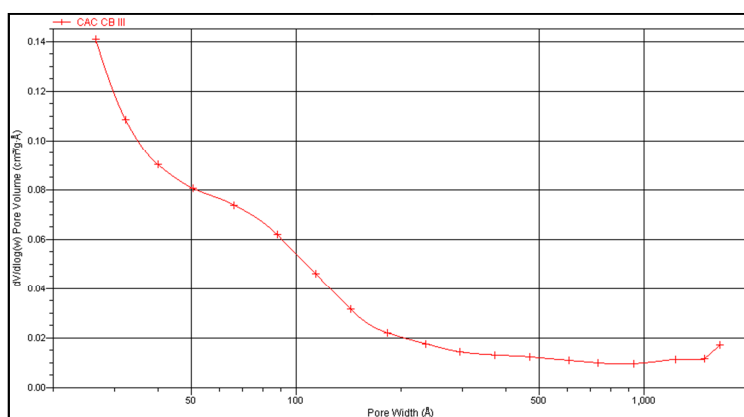


Gráfico 9 C - Volume do poro do CA3 BJH (dV/dLog(W))



APÊNDICE D
GRÁFICOS DA ADSORÇÃO DA ÁREA DO PORO

Gráfico 1 D - Área acumulativa do poro do CA1 BJH (LARGER)

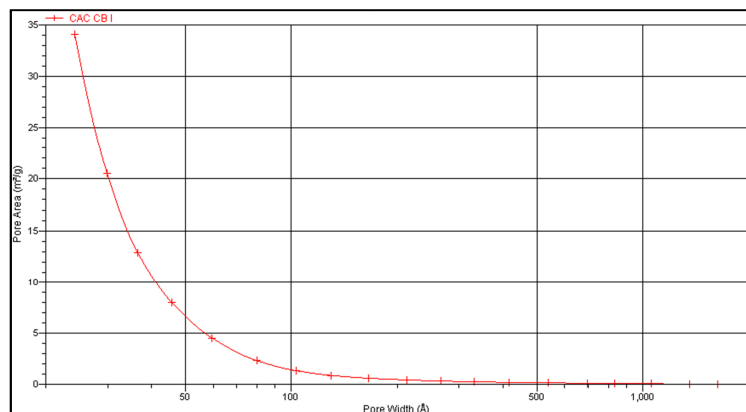


Gráfico 2 D - Área acumulativa do poro do CA2 BJH (LARGER)

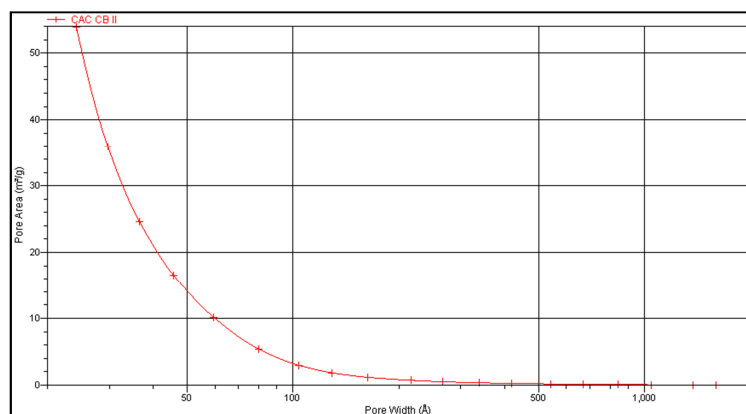


Gráfico 3 D - Área acumulativa do poro do CA3 BJH (LARGER)

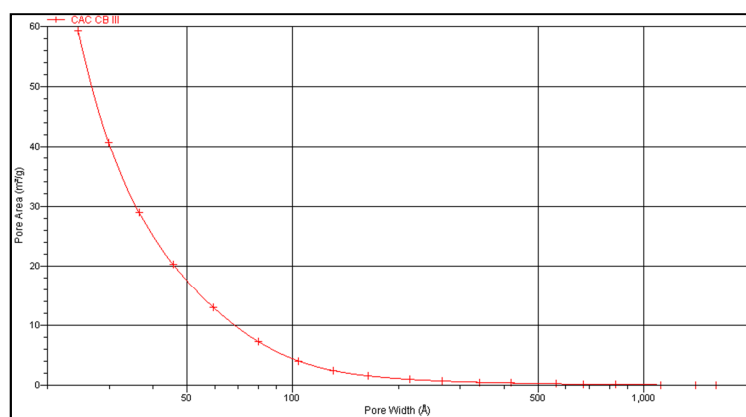


Gráfico 4 D - Área do poro do CA1 BJH (dV/dW)

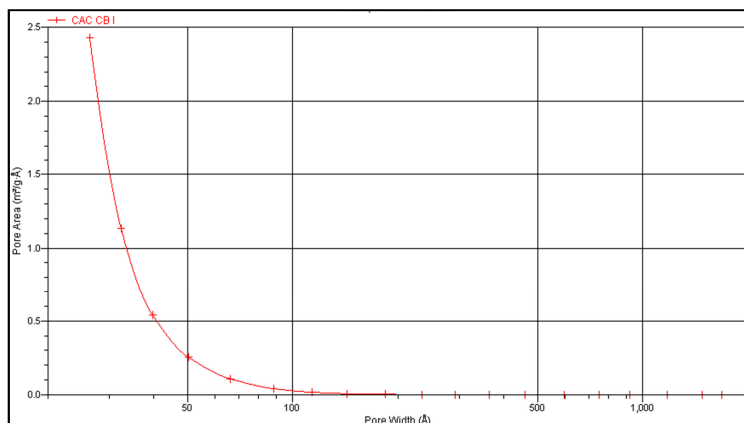


Gráfico 5 D - Área do poro do CA2 BJH (dV/dW)

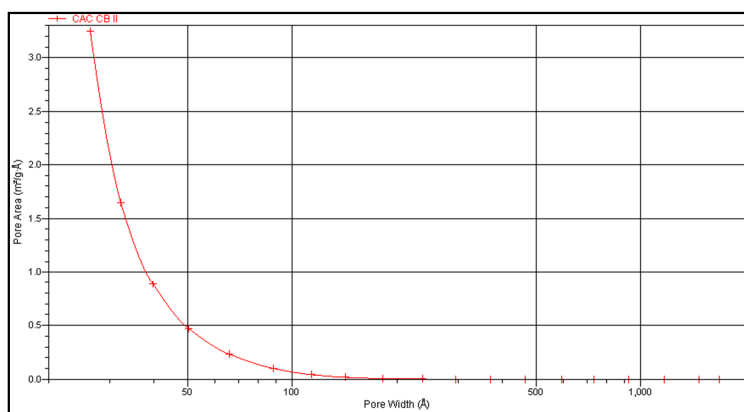


Gráfico 6 D - Área do poro do CA3 BJH (dV/dW)

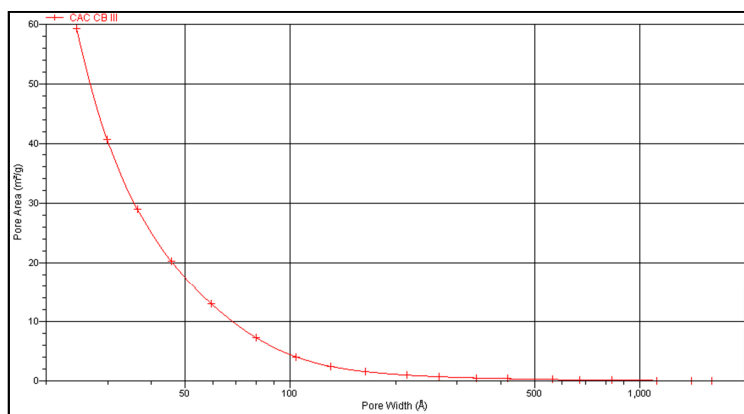


Gráfico 7 D - Área do poro do CA1 BJH (dV/Log(W))

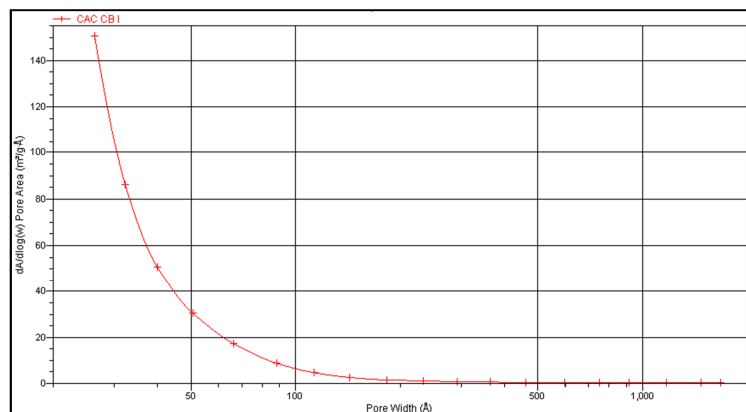


Gráfico 8 D - Área do poro do CA2 BJH (dV/Log(W))

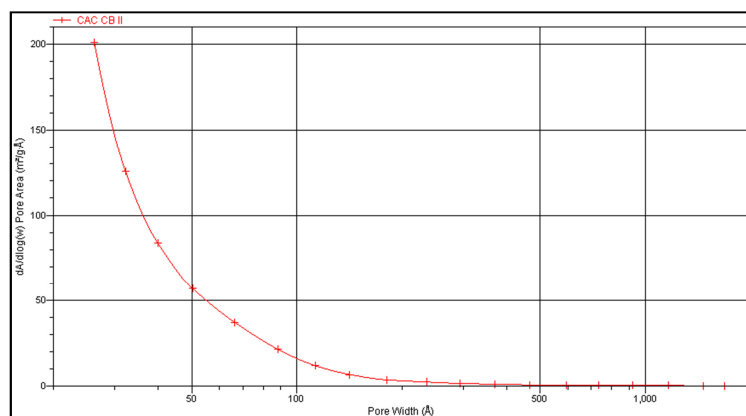
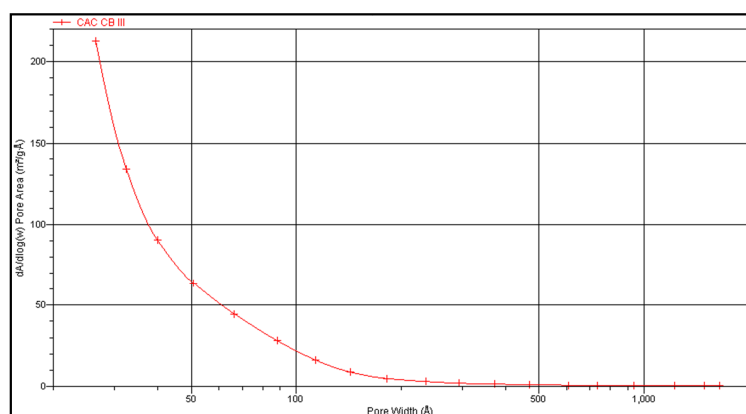


Gráfico 9 D - Área do poro do CA3 BJH (dV/Log(W))



APÊNDICE E
GRÁFICOS DA DESSORÇÃO DO VOLUME DO PORO

Gráfico 1 E - Dessorção do volume acumulativo de poro do CA1 BJH (LARGER)

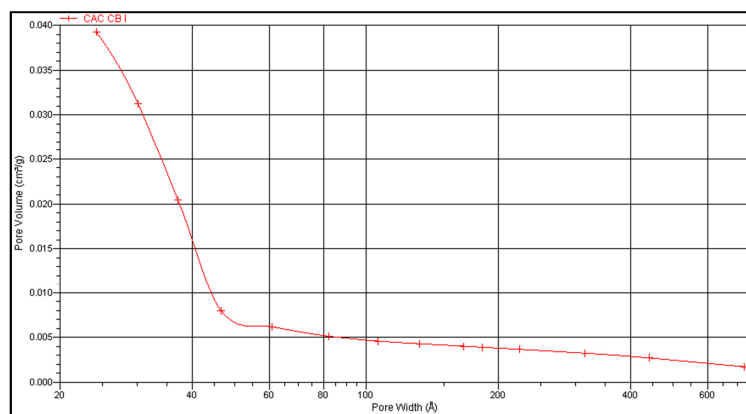


Gráfico 2 E - Dessorção do volume acumulativo de poro do CA2 BJH (LARGER)

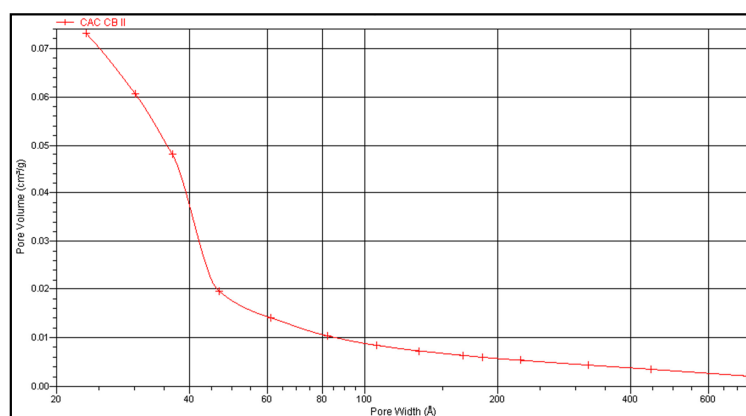


Gráfico 3 E - Dessorção do volume acumulativo de poro do CA3 (LARGER)

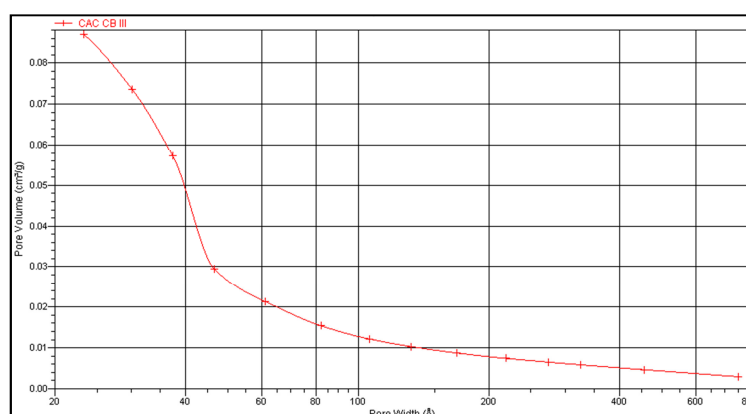


Gráfico 4 E - Dessorção do volume de poro do CA1 BJH (dV/dW)

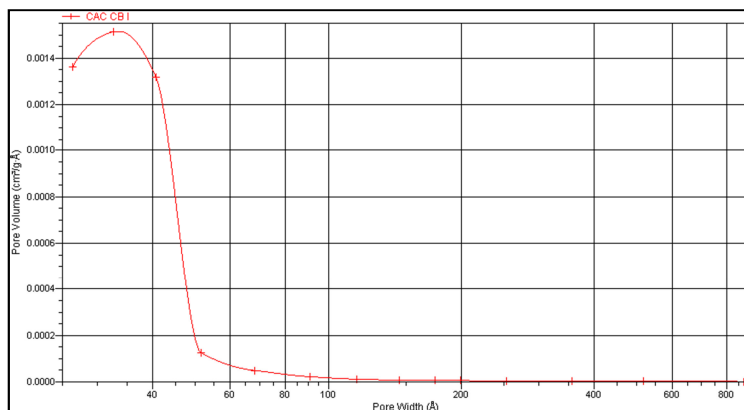


Gráfico 5 E - Dessorção do volume de poro do CA2 BJH (dV/dW)

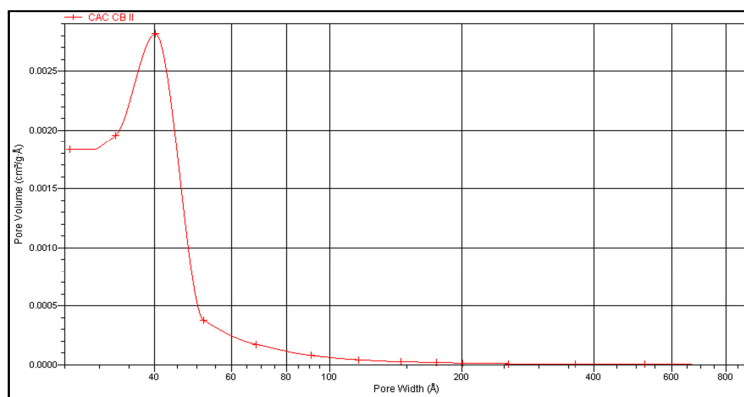


Gráfico 6 E - Dessorção do volume de poro do CA3 BJH (dV/dW)

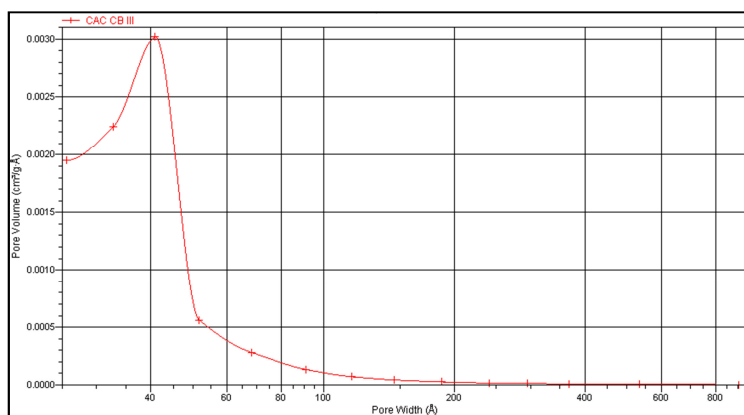
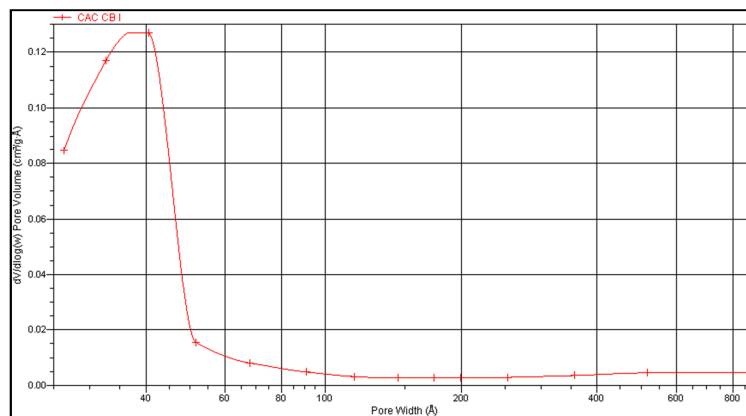
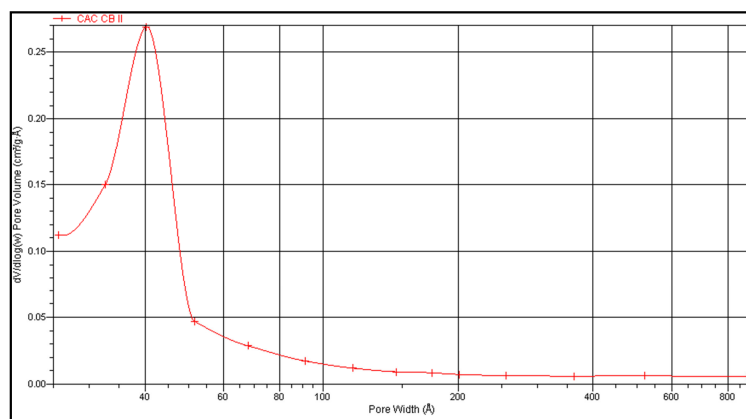
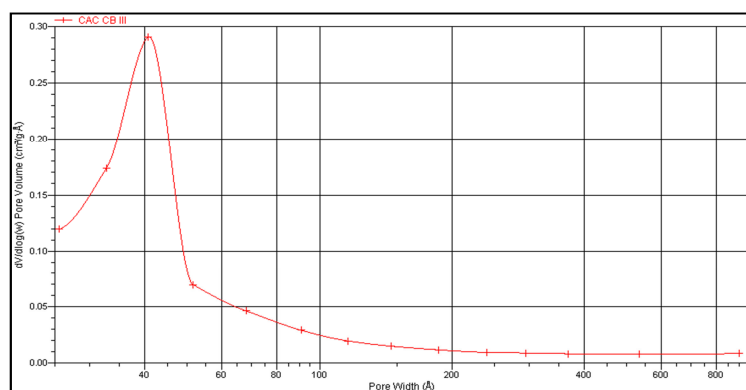


Gráfico 7 E - Dessorção do volume de poro do CA1 BJH ($dV/d\log(W)$)Gráfico 8 E - Dessorção do volume de poro do CA2 BJH ($dV/d\log(W)$)Gráfico 9 E - Dessorção do volume de poro do CA3 BJH ($dV/d\log(W)$)

APÊNDICE F
GRÁFICOS DA ADSORÇÃO DA ÁREA DO PORO

Gráfico 1 F - Dessorção da área acumulativa do poro do CA1 BJH (LARGER)

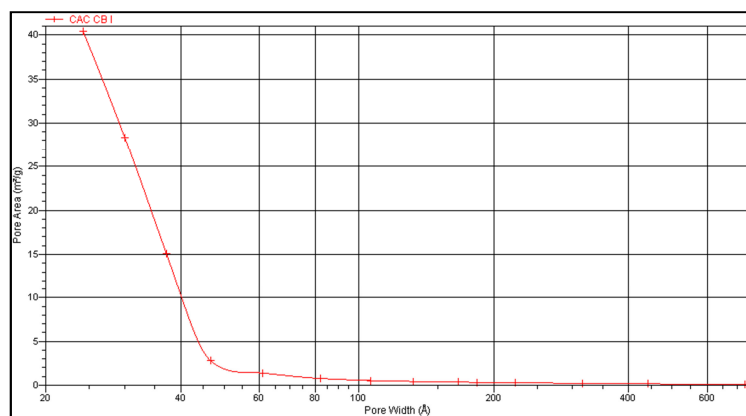


Gráfico 2 F - Dessorção da área acumulativa do poro do CA2 BJH (LARGER)

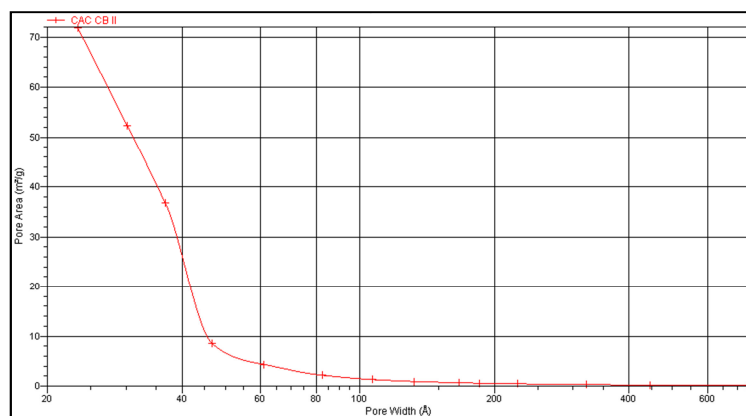


Gráfico 3 F - Dessorção da área acumulativa do poro do CA3 BJH (LARGER)

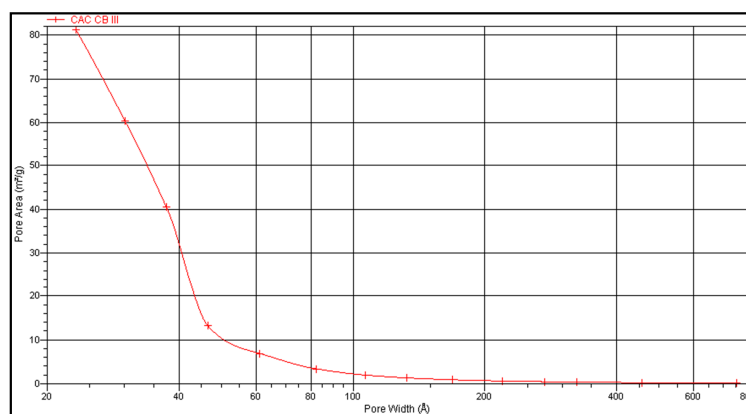


Gráfico 4 F - Dessorção da área do poro do CA1 BJH (dA/dW)

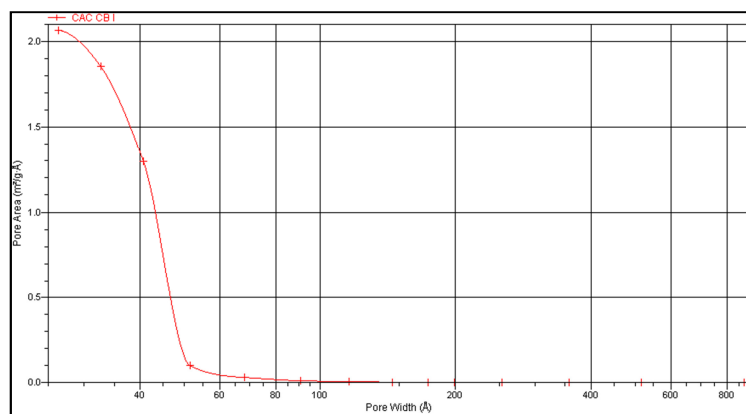


Gráfico 5 F - Dessorção da área do poro do CA2 BJH (dA/dW)

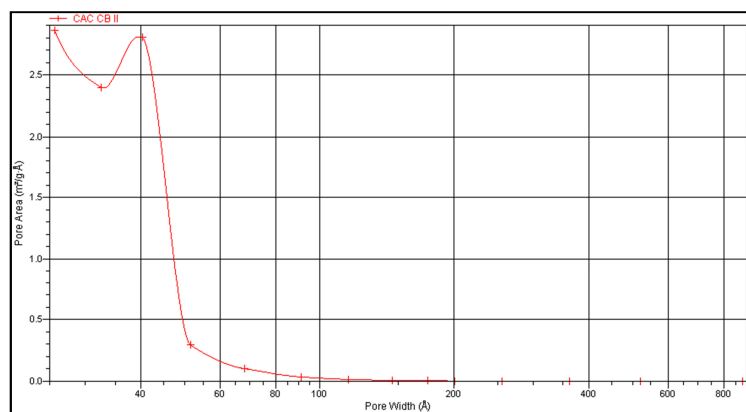


Gráfico 6 F - Dessorção da área do poro do CA3 BJH (dA/dW)

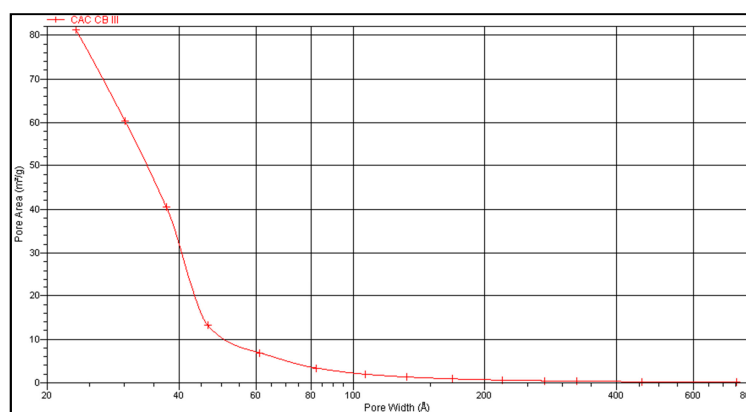


Gráfico 7 F - Dessorção da área do poro do CA1 BJH (dA/dLog(W))

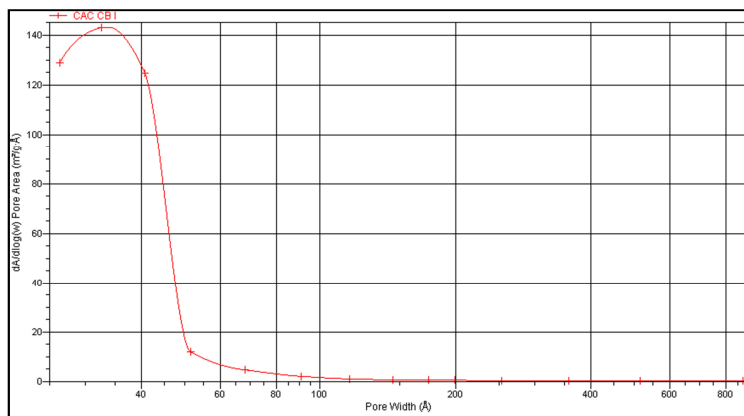


Gráfico 8 F - Dessorção da área do poro do CA2 BJH (dA/dLog(W))

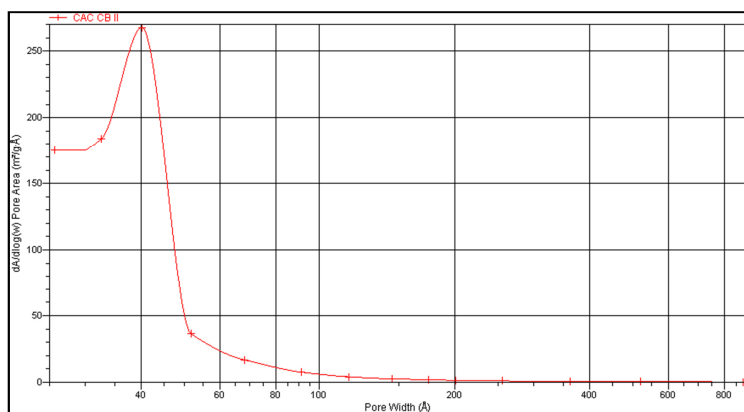
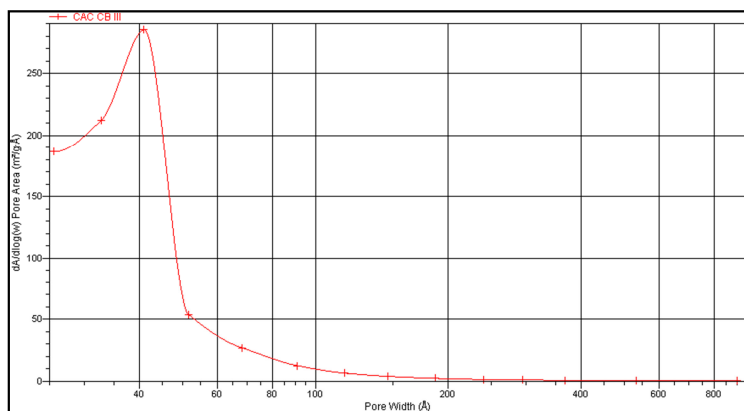
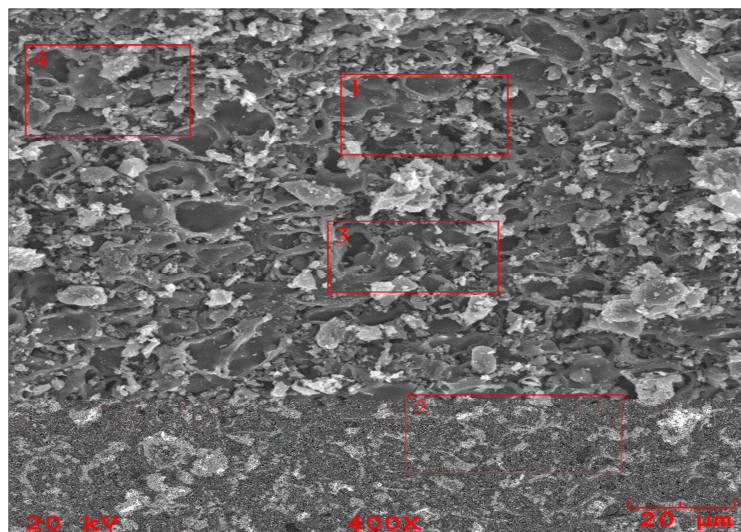


Gráfico 9 F - Dessorção da área do poro do CA3 BJH (dA/dLog(W))

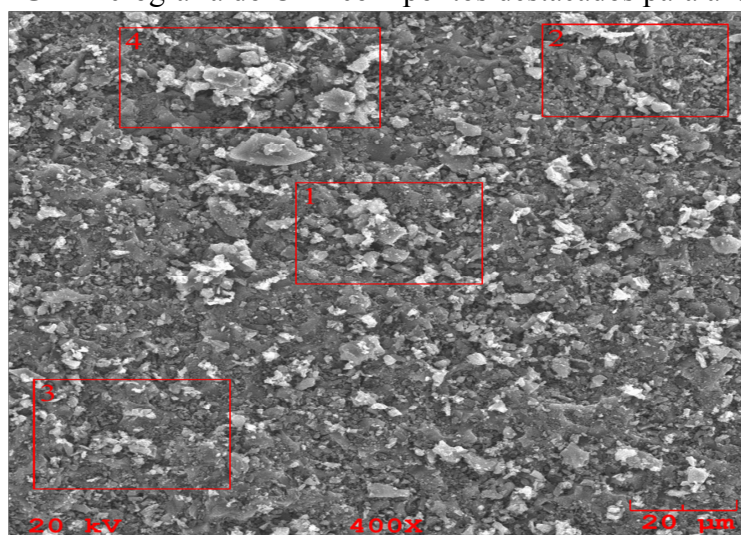


APÊNDICE G
FOTOGRAFIAS DOS CARVÕES ATIVADOS DA CASCA DA CASTANHA DO
BRASIL

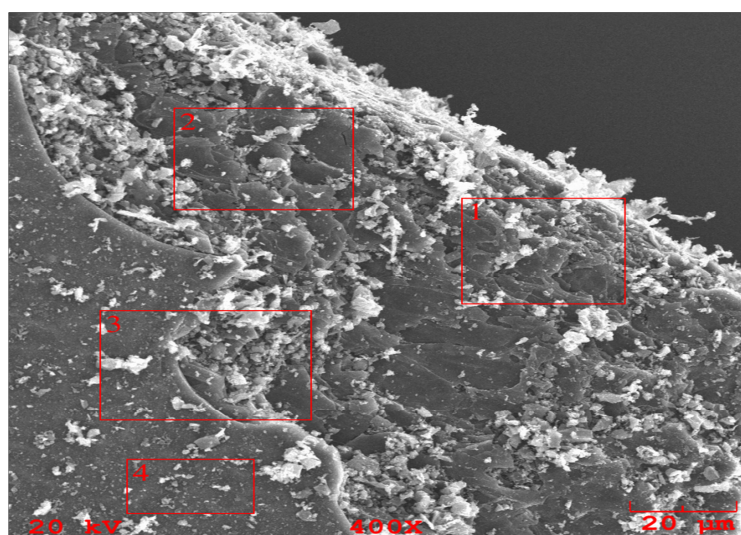
Fotografia 1 G - Micrografia do CA1 com pontos destacados para análise de EDS



Fotografia 2 G - Micrografia do CA2 com pontos destacados para análise de EDS



Fotografia 3 G - Micrografia do CA3 com pontos destacados para análise de EDS



APÊNDICE H
ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM
TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DA CASCA DA CASTANHA DO BRASIL

Gráfico 1 H - Espectros acoplados de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} .