

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
FACULDADE DE AGRONOMIA “ELISEU MACIEL”
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AGROINDUSTRIAL**



TESE

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE CARVÃO
ATIVADO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS**

MIGUEL PINTO DE OLIVEIRA

PELOTAS, 2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
FACULDADE DE AGRONOMIA “ELISEU MACIEL”
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AGROINDUSTRIAL**



TESE

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE CARVÃO
ATIVADO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS**

MIGUEL PINTO DE OLIVEIRA

PELOTAS, 2008

MIGUEL PINTO DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE CARVÃO
ATIVADO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel” da Universidade Federal de Pelotas, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciências.

COMITÊ DE ORIENTAÇÃO

PROF. DR. MOACIR CARDOSO ELIAS

PROF. DR. RUI CARLOS ZAMBIAZI

PELOTAS, 2008

MIGUEL PINTO DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE CARVÃO
ATIVADO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel” da Universidade Federal de Pelotas, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciências.

COMITÊ DE ORIENTAÇÃO

PROF. DR. MOACIR CARDOSO ELIAS

PROF. DR. RUI CARLOS ZAMBIAZI

PELOTAS, 2008

Banca examinadora:

Prof. Dr. Jorge Luiz Joaquim Hallal

Prof^a. Dr^a. Lígia Furlan

Prof^a. Dr^a. Maria Cecília Vaz Campos

Prof. Dr. Paulo Romeu Gonçalves

Prof. Dr. Rui Carlos Zambiasi

Banca examinadora:

Prof. Dr. Jorge Luiz Joaquim Hallal

Prof^a. Dr^a. Lígia Furlan

Prof^a. Dr^a. Maria Cecília Vaz Campos

Prof. Dr. Paulo Romeu Gonçalves

Prof. Dr. Rui Carlos Zambiasi

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rui Carlos Zambiasi, orientador, colega e amigo, pelo conhecimento e incentivo que tornou possível a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias, coordenador do Laboratório em que parte desse trabalho foi desenvolvido, por todo o apoio e amizade.

A Prof^a. Dr^a. Lígia Furlan, por toda contribuição e valiosa participação nos trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Resíduos da UFPel.

Aos demais professores do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial-UFPel, com os quais tive a honra de conviver durante este período.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rui Carlos Zambiasi, orientador, colega e amigo, pelo conhecimento e incentivo que tornou possível a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Moacir Cardoso Elias, coordenador do Laboratório em que parte desse trabalho foi desenvolvido, por todo o apoio e amizade.

A Prof^a. Dr^a. Lígia Furlan, por toda contribuição e valiosa participação nos trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Resíduos da UFPel.

Aos demais professores do Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial-UFPel, com os quais tive a honra de conviver durante este período.

LISTA DE FIGURAS

INTRODUÇÃO

Figura 1. Principais estruturas químicas na superfície do carvão ativado.....19

1º. ARTIGO

Figura 1. Isoterma de fenol adsorvido sobre o carvão ativado produzido com o agente ativador cloreto de zinco..... 38

Figura 2. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K para o carvão ativado obtido por processo químico..... 40

Figura 3. Gráfico de BET para o carvão ativado via processo químico. Gráfico obtido a partir do analisador Autosorb-1 (Quantachrome)..... 41

2º. ARTIGO

Figura 1 . Curva analítica para o fósforo..... 48

3º. ARTIGO

Figura 1. Estrutura molecular do corante azul de metileno..... 58

Figura 2. Curva analítica para o corante azul de metileno..... 59

Figura 3. Curvas de adsorção do corante azul de metileno nas concentrações de 50 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ e 200 mg L⁻¹ 60

Figura 4. Isoterma de adsorção para o corante azul de metileno..... 62

Figura 5. Linearização da isoterma de Langmuir..... 63

Figura 6. Soluções aquosas do corante azul de metileno..... 63

LISTA DE FIGURAS

INTRODUÇÃO

Figura 1. Principais estruturas químicas na superfície do carvão ativado.....19

1º. ARTIGO

Figura 1. Isoterma de fenol adsorvido sobre o carvão ativado produzido com o agente ativador cloreto de zinco..... 38

Figura 2. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K para o carvão ativado obtido por processo químico..... 40

Figura 3. Gráfico de BET para o carvão ativado via processo químico. Gráfico obtido a partir do analisador Autosorb-1 (Quantachrome)..... 41

2º. ARTIGO

Figura 1 . Curva analítica para o fósforo..... 48

3º. ARTIGO

Figura 1. Estrutura molecular do corante azul de metileno..... 58

Figura 2. Curva analítica para o corante azul de metileno..... 59

Figura 3. Curvas de adsorção do corante azul de metileno nas concentrações de 50 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ e 200 mg L⁻¹ 60

Figura 4. Isoterma de adsorção para o corante azul de metileno..... 62

Figura 5. Linearização da isoterma de Langmuir..... 63

Figura 6. Soluções aquosas do corante azul de metileno..... 63

4º. ARTIGO

Figura 1. Estrutura do corante Amarelo Crepúsculo.....	69
Figura 2. Curva analítica para o corante Amarelo Crepúsculo	71
Figura 3. Espectro UV-vis para o corante Amarelo Crepúsculo.....	73
Figura 4. Estudo de massa de adsorvente utilizando carvão ativado.....	74
Figura 5. Cinética de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo.....	75
Figura 6. Interpretação cinética para o processo de adsorção.....	76
Figura 7. Gráfico da quantidade adsorvida (q) em função do tempo.....	77
Figura 8. Isoterma de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo.....	78
Figura 9. Linearização da isoterma de Langmuir.....	79

4º. ARTIGO

Figura 1. Estrutura do corante Amarelo Crepúsculo.....	69
Figura 2. Curva analítica para o corante Amarelo Crepúsculo	71
Figura 3. Espectro UV-vis para o corante Amarelo Crepúsculo.....	73
Figura 4. Estudo de massa de adsorvente utilizando carvão ativado.....	74
Figura 5. Cinética de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo.....	75
Figura 6. Interpretação cinética para o processo de adsorção.....	76
Figura 7. Gráfico da quantidade adsorvida (q) em função do tempo.....	77
Figura 8. Isoterma de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo.....	78
Figura 9. Linearização da isoterma de Langmuir.....	79

LISTA DE TABELAS

TABELAS- 1º. ARTIGO

Tabela 1. Rendimento e Propriedades físico-químicas do carvão ativado. 37

Tabela.2. Análise textural para a amostra de carvão ativado com área superficial de BET de 1170,97 mg g⁻¹ e para a amostra controle (não ativada)..... 42

TABELA- 2º. ARTIGO

Tabela 1. Porcentagem de retenção de fósforo em amostras de efluentes oriundos do processo de parboilização de arroz. 50

LISTA DE TABELAS

TABELAS- 1º. ARTIGO

Tabela 1. Rendimento e Propriedades físico-químicas do carvão ativado. 37

Tabela.2. Análise textural para a amostra de carvão ativado com área superficial de BET de 1170,97 mg g⁻¹ e para a amostra controle (não ativada)..... 42

TABELA- 2º. ARTIGO

Tabela 1. Porcentagem de retenção de fósforo em amostras de efluentes oriundos do processo de parboilização de arroz. 50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
S_{Bet}	Área de BET
Autosorb-1	Analisador de área superficial marca Quantachrome
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
q_m	Capacidade máxima de adsorção
C.I.	Colour index
λ	Comprimento de onda
C_e	Concentração de equilíbrio
C_P	Concentração de fósforo na amostra
G	Concentração de fósforo obtida através da curva analítica
CAVG	Conjunto Agrotécnico Visconde da Graça
C	Constante de adsorção
K	Constante de equilíbrio de adsorção
k_2	Constante de velocidade
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial
d	Diâmetro
R^2	Fator de correlação
Fr	Fenol residual
D	Fator de diluição das amostras
F_1	Fator de correção da solução de brometo-bromato de potássio 0,1N
F_2	Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,01N.
GC	Grau de carbonização
IF	Índice de fenol
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
BET	Isoterma de Adsorção de Brunauer, Emmet e Teller
M	Massa de carvão ativado pulverizado
m_o	Massa inicial
m	Massa final
#	Mesh

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
S_{Bet}	Área de BET
Autosorb-1	Analisador de área superficial marca Quantachrome
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
q_m	Capacidade máxima de adsorção
C.I.	Colour index
λ	Comprimento de onda
C_e	Concentração de equilíbrio
C_P	Concentração de fósforo na amostra
G	Concentração de fósforo obtida através da curva analítica
CAVG	Conjunto Agrotécnico Visconde da Graça
C	Constante de adsorção
K	Constante de equilíbrio de adsorção
k_2	Constante de velocidade
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial
d	Diâmetro
R^2	Fator de correlação
Fr	Fenol residual
D	Fator de diluição das amostras
F_1	Fator de correção da solução de brometo-bromato de potássio 0,1N
F_2	Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,01N.
GC	Grau de carbonização
IF	Índice de fenol
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
BET	Isoterma de Adsorção de Brunauer, Emmet e Teller
M	Massa de carvão ativado pulverizado
m_o	Massa inicial
m	Massa final
#	Mesh

N_1	Normalidade da solução brometo-bromato de potássio 0,1N
N_2	Normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,01N
N	Número de Avogadro
PET	Politereftalato de etila
P	Ponto a ser plotado individualmente na ordenada da isoterma para cada ensaio
X	Porcentagem absorvida de fenol
F	Porcentagem de fenol remanescente
pH	Potencial hidrogeniônico
P/P_0	Pressão relativa do adsorbato
q	Quantidade de soluto adsorvido
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t
T (°C)	Temperatura
t	Tempo
t_e	Tempo no equilíbrio
F	Volume da alíquota da amostra utilizada na análise
V	Volume de gás adsorvido a pressão P
V_m	Volume de gases para formar a monocamada
V_{bb}	Volume da solução brometo-bromato de potássio 0,1N
V_{ts}	Volume da solução de tiosulfato de sódio 0,01N
UV	Ultravioleta
UFPEl	Universidade Federal de Pelotas

N_1	Normalidade da solução brometo-bromato de potássio 0,1N
N_2	Normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,01N
N	Número de Avogadro
PET	Politereftalato de etila
P	Ponto a ser plotado individualmente na ordenada da isoterma para cada ensaio
X	Porcentagem absorvida de fenol
F	Porcentagem de fenol remanescente
pH	Potencial hidrogeniônico
P/P_0	Pressão relativa do adsorbato
q	Quantidade de soluto adsorvido
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t
T (°C)	Temperatura
t	Tempo
t_e	Tempo no equilíbrio
F	Volume da alíquota da amostra utilizada na análise
V	Volume de gás adsorvido a pressão P
V_m	Volume de gases para formar a monocamada
V_{bb}	Volume da solução brometo-bromato de potássio 0,1N
V_{ts}	Volume da solução de tiosulfato de sódio 0,01N
UV	Ultravioleta
UFPEl	Universidade Federal de Pelotas

SUMÁRIO

	LISTA DE FIGURAS.....	05
	LISTA DE TABELAS.....	07
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	08
1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	OBJETIVOS.....	14
	1.1.1 Gerais.....	14
	1.1.2 Específicos.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
	2.1 Carvões ativados.....	15
	2.2 Produção de carvão ativado.....	15
	2.3 Porosidade do carvão ativado.....	16
	2.4 Química de superfície.....	18
	2.4.1 Isotermas de adsorção.....	20
	2.4.1.1 Isotermas de BET.....	20
	2.4.1.2 Isoterma de Langmuir.....	21
	2.5 Teor de fósforo em efluentes de arroz.....	22
	2.6 Corantes.....	22
3	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	25
	1º. ARTIGO.....	28
	RESUMO.....	28
	ABSTRACT.....	29
	1 INTRODUÇÃO.....	30
	2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
	2.1 Processamento da matéria prima.....	31
	2.2 Preparação do carvão ativado.....	31
	2.3 Rendimento (Grau de Conversão - GC).....	32
	2.4 Caracterização físico- química do carvão ativado.....	32
	2.4.1 Densidade Aparente.....	32
	2.4.2 Número de lodo.....	33
	2.4.3 Índice de Fenol.....	34
		36

SUMÁRIO

	LISTA DE FIGURAS.....	05
	LISTA DE TABELAS.....	07
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	08
1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	OBJETIVOS.....	14
	1.1.1 Gerais.....	14
	1.1.2 Específicos.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
	2.1 Carvões ativados.....	15
	2.2 Produção de carvão ativado.....	15
	2.3 Porosidade do carvão ativado.....	16
	2.4 Química de superfície.....	18
	2.4.1 Isotermas de adsorção.....	20
	2.4.1.1 Isotermas de BET.....	20
	2.4.1.2 Isoterma de Langmuir.....	21
	2.5 Teor de fósforo em efluentes de arroz.....	22
	2.6 Corantes.....	22
3	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	25
	1º. ARTIGO.....	28
	RESUMO.....	28
	ABSTRACT.....	29
	1 INTRODUÇÃO.....	30
	2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
	2.1 Processamento da matéria prima.....	31
	2.2 Preparação do carvão ativado.....	31
	2.3 Rendimento (Grau de Conversão - GC).....	32
	2.4 Caracterização físico- química do carvão ativado.....	32
	2.4.1 Densidade Aparente.....	32
	2.4.2 Número de lodo.....	33
	2.4.3 Índice de Fenol.....	34
		36

2.4.4 Determinação das Propriedades Texturais.....	36
2.4.5 Análise Estatística.....	36
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	
3.1 Rendimento e Propriedades Físico-Químicas do Carvão Ativado.....	36
Rendimento.....	37
Densidade Aparente.....	37
Índice de Fenol.....	38
Número de Iodo.....	39
3.2 Determinação da Área Superficial e Análise de Porosidade.....	42
4 CONCLUSÕES.....	43
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	
2º. ARTIGO.....	45
RESUMO.....	45
ABSTRACT.....	46
1 INTRODUÇÃO.....	47
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
2.1 Preparo dos Filtros com Carvão Ativado.....	47
Carvão Ativado.....	47
Montagem dos Filtros.....	47
2.2 Filtragem do Efluente.....	48
2.3 Determinação do Conteúdo de Fósforo nas Amostras.....	48
2.3.1 Preparação da Curva Analítica.....	48
2.3.2 Preparo da Amostra.....	49
Digestão	49
Neutralização.....	49
2.3.3 Quantificação do conteúdo de fósforo nas amostras.....	49
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4 CONCLUSÕES.....	51
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52
3º. ARTIGO.....	54
RESUMO.....	54
ABSTRACT.....	55

2.4.4 Determinação das Propriedades Texturais.....	36
2.4.5 Análise Estatística.....	36
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	
3.1 Rendimento e Propriedades Físico-Químicas do Carvão Ativado.....	36
Rendimento.....	37
Densidade Aparente.....	37
Índice de Fenol.....	38
Número de Iodo.....	39
3.2 Determinação da Área Superficial e Análise de Porosidade.....	42
4 CONCLUSÕES.....	43
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	
2º. ARTIGO.....	45
RESUMO.....	45
ABSTRACT.....	46
1 INTRODUÇÃO.....	47
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
2.1 Preparo dos Filtros com Carvão Ativado.....	47
Carvão Ativado.....	47
Montagem dos Filtros.....	47
2.2 Filtragem do Efluente.....	48
2.3 Determinação do Conteúdo de Fósforo nas Amostras.....	48
2.3.1 Preparação da Curva Analítica.....	48
2.3.2 Preparo da Amostra.....	49
Digestão	49
Neutralização.....	49
2.3.3 Quantificação do conteúdo de fósforo nas amostras.....	49
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4 CONCLUSÕES.....	51
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52
3º. ARTIGO.....	54
RESUMO.....	54
ABSTRACT.....	55

1 INTRODUÇÃO.....	56
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
2.1 Carvão Ativado.....	57
2.2 Corante.....	57
2.3 Estudo de Adsorção.....	58
2.3.1 Cinética de adsorção do corante.....	58
2.3.2 Isoterma de adsorção do corante.....	59
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
3.1 Cinética de Adsorção do Corante Azul de Metileno.....	60
3.2 Isoterma de Adsorção.....	61
4 CONCLUSÕES.....	64
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
4º. ARTIGO.....	66
RESUMO.....	66
ABSTRACT.....	67
1 INTRODUÇÃO.....	68
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
2.1 Carvão Ativado.....	70
2.2 Corante Amarelo Crepúsculo.....	70
2.3 Estudo de Adsorção.....	70
2.3.1 Estudos de massa de adsorvente.....	70
2.3.2 Cinética de adsorção do corante.....	72
2.3.3 Isoterma de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo.....	72
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
3.1 Caracterização da Absortividade do Corante Alimentício Amarelo Crepúsculo por Espectroscopia UV – Visível.....	73
3.2 Estudos de adsorção do corante alimentício Amarelo Crepúsculo	73
3.2.1 Estudos de massa de adsorvente.....	73
3.2.2 Cinética de adsorção do corante.....	74
3.2.3 Isoterma de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo.....	77
4 CONCLUSÕES.....	81
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

1 INTRODUÇÃO.....	56
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
2.1 Carvão Ativado.....	57
2.2 Corante.....	57
2.3 Estudo de Adsorção.....	58
2.3.1 Cinética de adsorção do corante.....	58
2.3.2 Isoterma de adsorção do corante.....	59
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
3.1 Cinética de Adsorção do Corante Azul de Metileno.....	60
3.2 Isoterma de Adsorção.....	61
4 CONCLUSÕES.....	64
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
4º. ARTIGO.....	66
RESUMO.....	66
ABSTRACT.....	67
1 INTRODUÇÃO.....	68
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
2.1 Carvão Ativado.....	70
2.2 Corante Amarelo Crepúsculo.....	70
2.3 Estudo de Adsorção.....	70
2.3.1 Estudos de massa de adsorvente.....	70
2.3.2 Cinética de adsorção do corante.....	72
2.3.3 Isoterma de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo.....	72
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
3.1 Caracterização da Absortividade do Corante Alimentício Amarelo Crepúsculo por Espectroscopia UV – Visível.....	73
3.2 Estudos de adsorção do corante alimentício Amarelo Crepúsculo	73
3.2.1 Estudos de massa de adsorvente.....	73
3.2.2 Cinética de adsorção do corante.....	74
3.2.3 Isoterma de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo.....	77
4 CONCLUSÕES.....	81
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

No Brasil a produção de pêssego tem se expandido consideravelmente nos últimos anos, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor nacional. A grande distância dos principais centros consumidores, obstáculo para a comercialização do fruto *in natura*, levou a instalação na região de várias empresas do setor agroindustrial, fazendo com que a região de Pelotas/RS se destacasse na produção de pêssegos em conservas.

Como conseqüência, as indústrias geram uma grande quantidade de caroços de pêssegos, que atualmente são descartados e depositados em aterros sem que haja qualquer conformidade com as leis ambientais, originando problemas ao meio ambiente.

O carvão ativado é um adsorvente universal, bastante difundido, com usos destacados, dentre outros, no refino do açúcar, no tratamento de águas, como clarificador de produtos, em fábricas de bebidas (sucos, refrigerantes, vinícolas, cervejas), na purificação de ar, em tratamentos medicinais, no tratamento de efluentes industriais, além de aplicações analíticas em laboratórios¹.

Atualmente cerca 400.000 toneladas de carvão ativado são produzidos no planeta, através de aproximadamente 150 companhias, destacando-se dentre elas a Calgon (Estados Unidos), Norit (Holanda), Westvaco (Estados Unidos) e a Chemivrom (Bélgica)².

A produção de carvão ativado no Brasil, por indústrias localizadas nos Estados do Paraná, Bahia e Ceará, utilizam como matéria prima basicamente cascas de coco e da madeira de pinus. No entanto, para suprir a demanda nacional destes produtos, ainda há necessidade de realizar sua importação.

Além disto, espera-se uma demanda crescente deste material. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Resolução- RDC nº. 161, de 23 de junho de 2004, foi estabelecido que a partir de 1º de junho de 2005, "lavanderias instaladas em ambientes públicos que utilizarem ar condicionado, como shoppings centers e supermercados, devem possuir instalações com filtros de carvão ativado"; e segundo a Portaria nº. 518 de 25/03/2004 do Ministério da Saúde, e da Resolução RDC nº. 161, de 23/06/2004, a partir de 25 de março de 2005, "águas de abastecimento público devem ser tratadas com relação a remoção de

1 INTRODUÇÃO

No Brasil a produção de pêssego tem se expandido consideravelmente nos últimos anos, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor nacional. A grande distância dos principais centros consumidores, obstáculo para a comercialização do fruto *in natura*, levou a instalação na região de várias empresas do setor agroindustrial, fazendo com que a região de Pelotas/RS se destacasse na produção de pêssegos em conservas.

Como conseqüência, as indústrias geram uma grande quantidade de caroços de pêssegos, que atualmente são descartados e depositados em aterros sem que haja qualquer conformidade com as leis ambientais, originando problemas ao meio ambiente.

O carvão ativado é um adsorvente universal, bastante difundido, com usos destacados, dentre outros, no refino do açúcar, no tratamento de águas, como clarificador de produtos, em fábricas de bebidas (sucos, refrigerantes, vinícolas, cervejas), na purificação de ar, em tratamentos medicinais, no tratamento de efluentes industriais, além de aplicações analíticas em laboratórios¹.

Atualmente cerca 400.000 toneladas de carvão ativado são produzidos no planeta, através de aproximadamente 150 companhias, destacando-se dentre elas a Calgon (Estados Unidos), Norit (Holanda), Westvaco (Estados Unidos) e a Chemivrom (Bélgica)².

A produção de carvão ativado no Brasil, por indústrias localizadas nos Estados do Paraná, Bahia e Ceará, utilizam como matéria prima basicamente cascas de coco e da madeira de pinus. No entanto, para suprir a demanda nacional destes produtos, ainda há necessidade de realizar sua importação.

Além disto, espera-se uma demanda crescente deste material. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Resolução- RDC nº. 161, de 23 de junho de 2004, foi estabelecido que a partir de 1º de junho de 2005, "lavanderias instaladas em ambientes públicos que utilizarem ar condicionado, como shoppings centers e supermercados, devem possuir instalações com filtros de carvão ativado"; e segundo a Portaria nº. 518 de 25/03/2004 do Ministério da Saúde, e da Resolução RDC nº. 161, de 23/06/2004, a partir de 25 de março de 2005, "águas de abastecimento público devem ser tratadas com relação a remoção de

cianobactérias”, sendo esse procedimento obrigatório em todo território nacional, que conseqüentemente implicará em um maior consumo de carvão ativado no Brasil.

Portanto, novas iniciativas para a otimização e a utilização dos diversos precursores carbonáceos existentes no país, para que ocorra um incremento da produção de carvão ativado, bem como o desenvolvimento de tecnologias de produção, fazem-se necessárias.

Este estudo visa o aproveitamento de resíduos sólidos gerados pela agroindústria da região de Pelotas, localizada na metade sul do Estado do Rio Grande do Sul, pela utilização de caroços de pêssegos para a obtenção de carvão ativado, e avaliar sua aplicação na remoção de corantes e fósforo oriundo do processo de parboilização de arroz.

1.1 Objetivos

1.1.1 Gerais

Desenvolver um processo de aproveitamento de caroços de pêssegos oriundos da indústria conserveira da Região de Pelotas para a obtenção de carvão ativado, e avaliar sua aplicação como adsorvente sólido.

1.2.2 Específicos

1. Obter carvão ativado via processo químico, utilizando forno com temperatura controlada, com o agente oxidante cloreto de zinco, a partir de caroços de pêssegos;
2. Calcular o rendimento do processo de carbonização e ativação do carvão;
3. Determinar as principais características físico-químicas do carvão ativado;
4. Avaliar a capacidade de adsorção do corante azul de metileno e amarelo crepúsculo pelo carvão ativado;
5. Avaliar a capacidade de retenção do íon fosfato pelo carvão ativado em amostras oriundas do processo de parboilização do arroz.

cianobactérias”, sendo esse procedimento obrigatório em todo território nacional, que conseqüentemente implicará em um maior consumo de carvão ativado no Brasil.

Portanto, novas iniciativas para a otimização e a utilização dos diversos precursores carbonáceos existentes no país, para que ocorra um incremento da produção de carvão ativado, bem como o desenvolvimento de tecnologias de produção, fazem-se necessárias.

Este estudo visa o aproveitamento de resíduos sólidos gerados pela agroindústria da região de Pelotas, localizada na metade sul do Estado do Rio Grande do Sul, pela utilização de caroços de pêssegos para a obtenção de carvão ativado, e avaliar sua aplicação na remoção de corantes e fósforo oriundo do processo de parboilização de arroz.

1.1 Objetivos

1.1.1 Gerais

Desenvolver um processo de aproveitamento de caroços de pêssegos oriundos da indústria conserveira da Região de Pelotas para a obtenção de carvão ativado, e avaliar sua aplicação como adsorvente sólido.

1.2.2 Específicos

1. Obter carvão ativado via processo químico, utilizando forno com temperatura controlada, com o agente oxidante cloreto de zinco, a partir de caroços de pêssegos;
2. Calcular o rendimento do processo de carbonização e ativação do carvão;
3. Determinar as principais características físico-químicas do carvão ativado;
4. Avaliar a capacidade de adsorção do corante azul de metileno e amarelo crepúsculo pelo carvão ativado;
5. Avaliar a capacidade de retenção do íon fosfato pelo carvão ativado em amostras oriundas do processo de parboilização do arroz.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Carvões Ativados

Carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina não grafitica, os quais passaram por um processamento para aumentar a sua porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente, sendo esta porosidade diferenciada classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade^{3,4}.

O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como oxigênio e o nitrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura e compostos inorgânicos^{5,6}.

As aplicações dos carvões ativados são inúmeras, e dependendo das condições reacionais, método de ativação e do material precursor, pode-se chegar a áreas de até $1.500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dentre os precursores que podem ser utilizados na produção do carvão ativado destacam-se as madeiras de pinus e eucalipto, e as cascas de coco e de nozes⁶.

2.2 Produção de Carvão Ativado

O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e pela estrutura porosa⁶. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor.

Carvões ativados são produzidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita⁷.

A etapa de carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte na temperatura entre $200\text{-}500^\circ\text{C}$. É uma etapa de preparação do material, onde são removidos os componentes voláteis para produzir uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação. Nesta fase, os parâmetros importantes que influenciam no rendimento do

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Carvões Ativados

Carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina não grafitica, os quais passaram por um processamento para aumentar a sua porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente, sendo esta porosidade diferenciada classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade^{3,4}.

O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como oxigênio e o nitrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura e compostos inorgânicos^{5,6}.

As aplicações dos carvões ativados são inúmeras, e dependendo das condições reacionais, método de ativação e do material precursor, pode-se chegar a áreas de até $1.500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dentre os precursores que podem ser utilizados na produção do carvão ativado destacam-se as madeiras de pinus e eucalipto, e as cascas de coco e de nozes⁶.

2.2 Produção de Carvão Ativado

O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e pela estrutura porosa⁶. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor.

Carvões ativados são produzidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita⁷.

A etapa de carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte na temperatura entre $200\text{-}500^\circ\text{C}$. É uma etapa de preparação do material, onde são removidos os componentes voláteis para produzir uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação. Nesta fase, os parâmetros importantes que influenciam no rendimento do

produto final são o tempo, temperatura, fluxo de gás de arraste, taxa de aquecimento e natureza da matéria-prima⁷.

A ativação, processo subsequente da pirólise, consiste em submeter o material carbonizado às reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Com o processo de ativação almeja-se o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial, resistência mecânica, entre outras)^{4,7}. Esse processo possibilita eliminar o carbono desorganizado e o alcatrão para abertura de alguns poros fechados.

Pode-se utilizar dois tipos de processos para a ativação do carvão: o químico e o físico. A ativação química envolve a impregnação de agentes químicos, como ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potássio (KOH) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$), sobre o precursor, com posterior carbonização. Em seguida o reagente químico é removido, pela extração com ácidos no caso da utilização de $ZnCl_2$ ou pela neutralização quando se utiliza o H_3PO_4 ⁸.

A ativação física consiste na reação do carvão com vapores e gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O e CO_2 ou pela mistura de ambos). Estes gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de $800^\circ C$ a $1000^\circ C$ ⁸. Após a ativação, o carvão poderá apresentar área superficial acima de $600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

Devido a natureza endotérmica das reações de ativação, 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 empregado⁹.

2.3 Porosidade do Carvão Ativado

A porosidade do carvão ativado é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de sua capacidade de adsorção. As características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros e do material. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC propõe a classificação de poros^{9,10}:

produto final são o tempo, temperatura, fluxo de gás de arraste, taxa de aquecimento e natureza da matéria-prima⁷.

A ativação, processo subsequente da pirólise, consiste em submeter o material carbonizado às reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Com o processo de ativação almeja-se o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial, resistência mecânica, entre outras)^{4,7}. Esse processo possibilita eliminar o carbono desorganizado e o alcatrão para abertura de alguns poros fechados.

Pode-se utilizar dois tipos de processos para a ativação do carvão: o químico e o físico. A ativação química envolve a impregnação de agentes químicos, como ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potássio (KOH) e cloreto de zinco (ZnCl_2), sobre o precursor, com posterior carbonização. Em seguida o reagente químico é removido, pela extração com ácidos no caso da utilização de ZnCl_2 ou pela neutralização quando se utiliza o H_3PO_4 ⁸.

A ativação física consiste na reação do carvão com vapores e gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O e CO_2 ou pela mistura de ambos). Estes gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800°C a 1000°C ⁸. Após a ativação, o carvão poderá apresentar área superficial acima de $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Devido a natureza endotérmica das reações de ativação, 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 empregado⁹.

2.3 Porosidade do Carvão Ativado

A porosidade do carvão ativado é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de sua capacidade de adsorção. As características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros e do material. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC propõe a classificação de poros^{9,10}:

1) Microporos: apresentam um diâmetro médio menor que 2nm ($d < 20\text{Å}^0$); contribuem para grande parte da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como gases e solventes de baixo peso molecular.

2) Mesoporos: apresentam diâmetro médio entre 2nm e 50nm ($20\text{Å}^0 < d < 500\text{Å}^0$); são importantes para a adsorção de moléculas grandes, como as de corantes, e proporcionam grande parte da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.

3) Macroporos: apresentam diâmetro médio superior a 50nm ($d > 500\text{Å}^0$); são geralmente considerados sem importância para a adsorção, e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

A maior parte das aplicações de adsorventes requer um grande volume de poros de pequeno diâmetro. O controle da distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial do carvão ativado são aspectos importantes na sua preparação. Carvões ativados são geralmente microporosos, mas devem conter também macro e mesoporos, os quais são muito importantes na acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida⁹.

A distribuição de tamanho de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionada à área superficial.

Existem várias técnicas para caracterizar a distribuição dos poros, sendo a medida da adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas. A distribuição de tamanho ou volume de poros em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa, na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado¹⁰.

1) Microporos: apresentam um diâmetro médio menor que 2nm ($d < 20\text{Å}^0$); contribuem para grande parte da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como gases e solventes de baixo peso molecular.

2) Mesoporos: apresentam diâmetro médio entre 2nm e 50nm ($20\text{Å}^0 < d < 500\text{Å}^0$); são importantes para a adsorção de moléculas grandes, como as de corantes, e proporcionam grande parte da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.

3) Macroporos: apresentam diâmetro médio superior a 50nm ($d > 500\text{Å}^0$); são geralmente considerados sem importância para a adsorção, e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

A maior parte das aplicações de adsorventes requer um grande volume de poros de pequeno diâmetro. O controle da distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial do carvão ativado são aspectos importantes na sua preparação. Carvões ativados são geralmente microporosos, mas devem conter também macro e mesoporos, os quais são muito importantes na acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida⁹.

A distribuição de tamanho de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionada à área superficial.

Existem várias técnicas para caracterizar a distribuição dos poros, sendo a medida da adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas. A distribuição de tamanho ou volume de poros em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa, na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado¹⁰.

2.4 Química de Superfície

O fenômeno de adsorção caracteriza-se pela retenção de moléculas gasosas ou líquidas por um adsorvente sólido. A substância a ser adsorvida denomina-se adsorvato e o sólido é o adsorvente.

Como a adsorção ocorre na superfície do sólido, adsorventes desenvolvidos para aplicações práticas devem apresentar grande área superficial específica¹¹.

A adsorção física (fisiosorção) do carvão ativado é o resultado de forças atrativas de “van der Waals”. A adsorção química (quimiosorção) ocorre quando houver o compartilhamento ou a troca de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente, ocorrendo uma ligação química. O tipo de interação dos grupos funcionais do adsorvato sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de ligação entre adsorvato/adsorvente e, portanto, define se o processo consiste de uma adsorção física ou química⁶.

O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e também com compostos inorgânicos (presentes na fração cinzas). Os grupos de oxigênio consistem no principal fator que influencia as características da superfície de um carvão. Nos planos basais da estrutura encontram-se átomos de carbono insaturados, formando sítios que estão associados com altas concentrações de pares de elétrons, exercendo um papel significativo na quimiosorção do oxigênio⁷.

Quando as moléculas de oxigênio são introduzidas na superfície de um carvão, podem ser adsorvidas física (reversivelmente) ou quimicamente (irreversivelmente) pela superfície. A forma de ligação depende geralmente da temperatura; se a temperatura for aumentada, a quimiosorção de oxigênio aumenta, as moléculas se dissociam em átomos que reagem quimicamente com átomos de carbono, formando os grupos de oxigênio da superfície. Na superfície do carvão existem características ácidas e básicas: as ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis; por outro, as funções como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão⁶⁻⁸. A Figura 1 apresenta as principais estruturas químicas existentes na superfície do carvão ativado.

2.4 Química de Superfície

O fenômeno de adsorção caracteriza-se pela retenção de moléculas gasosas ou líquidas por um adsorvente sólido. A substância a ser adsorvida denomina-se adsorvato e o sólido é o adsorvente.

Como a adsorção ocorre na superfície do sólido, adsorventes desenvolvidos para aplicações práticas devem apresentar grande área superficial específica¹¹.

A adsorção física (fisiosorção) do carvão ativado é o resultado de forças atrativas de “van der Waals”. A adsorção química (quimiosorção) ocorre quando houver o compartilhamento ou a troca de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente, ocorrendo uma ligação química. O tipo de interação dos grupos funcionais do adsorbato sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de ligação entre adsorbato/adsorvente e, portanto, define se o processo consiste de uma adsorção física ou química⁶.

O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e também com compostos inorgânicos (presentes na fração cinzas). Os grupos de oxigênio consistem no principal fator que influencia as características da superfície de um carvão. Nos planos basais da estrutura encontram-se átomos de carbono insaturados, formando sítios que estão associados com altas concentrações de pares de elétrons, exercendo um papel significativo na quimiosorção do oxigênio⁷.

Quando as moléculas de oxigênio são introduzidas na superfície de um carvão, podem ser adsorvidas física (reversivelmente) ou quimicamente (irreversivelmente) pela superfície. A forma de ligação depende geralmente da temperatura; se a temperatura for aumentada, a quimiosorção de oxigênio aumenta, as moléculas se dissociam em átomos que reagem quimicamente com átomos de carbono, formando os grupos de oxigênio da superfície. Na superfície do carvão existem características ácidas e básicas: as ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis; por outro, as funções como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão⁶⁻⁸. A Figura 1 apresenta as principais estruturas químicas existentes na superfície do carvão ativado.

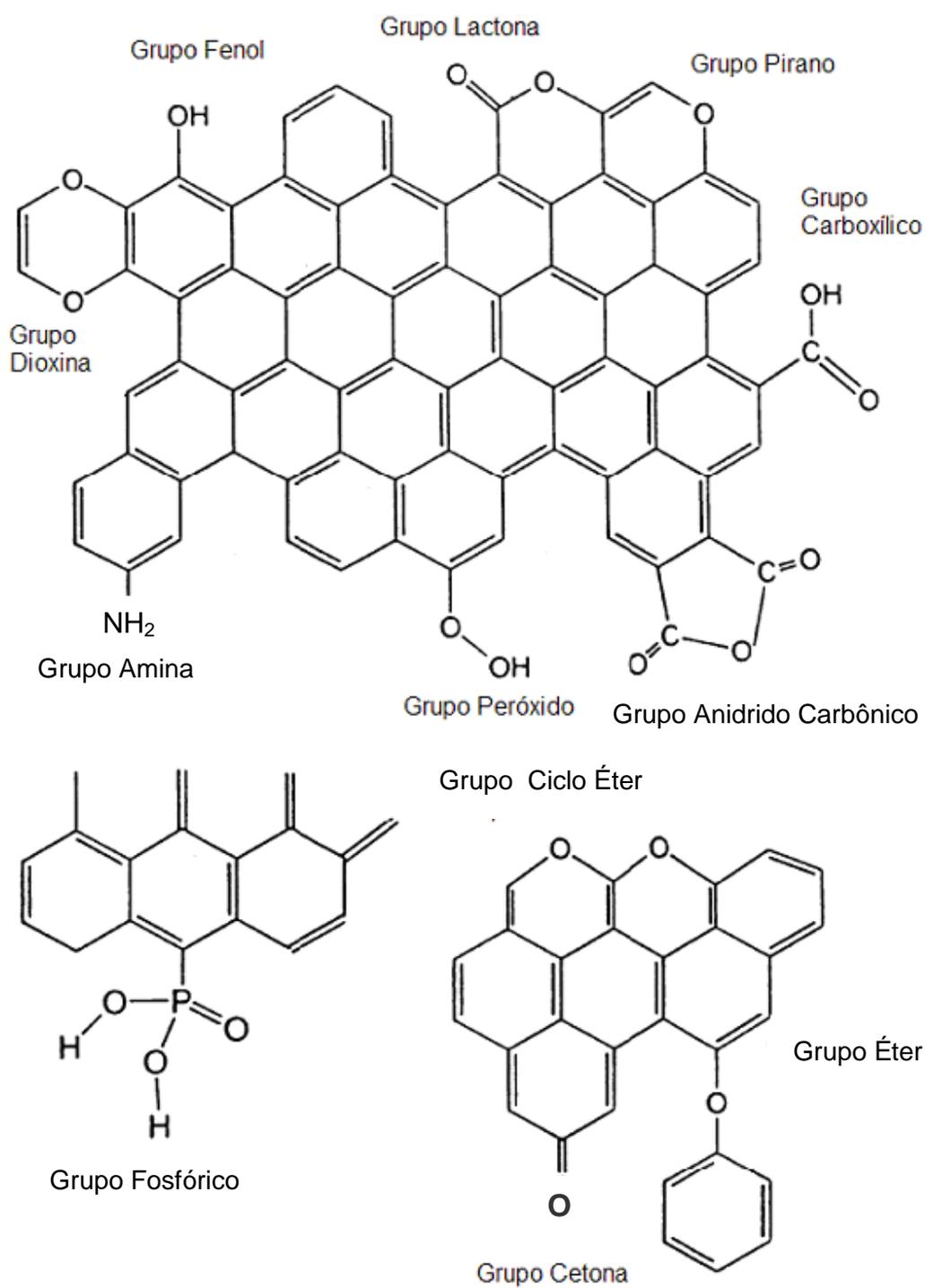


Figura 1. Principais estruturas químicas presentes na superfície do carvão ativado.

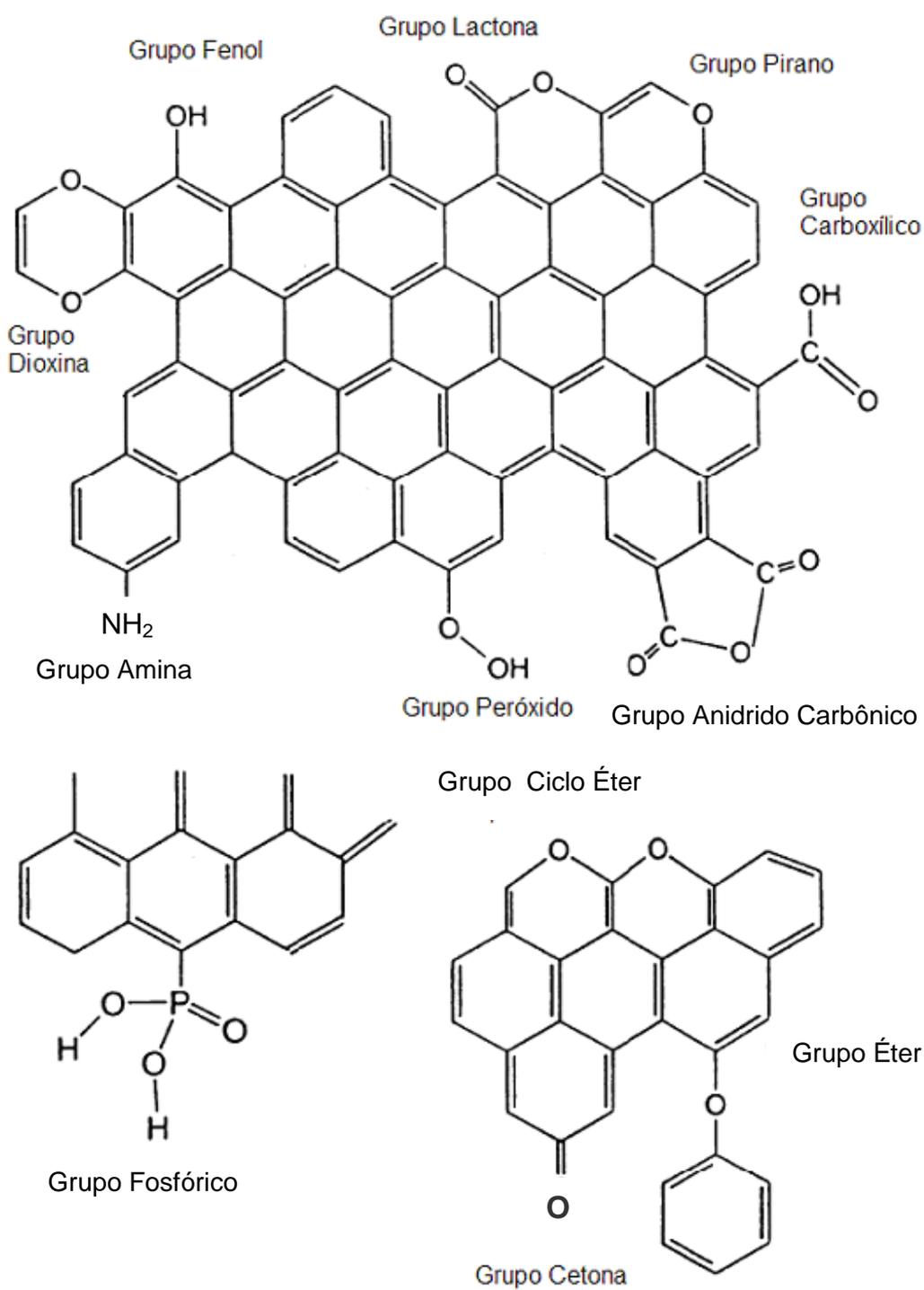


Figura 1. Principais estruturas químicas presentes na superfície do carvão ativado.

2.4.1 Isotermas de Adsorção

O carvão ativado pode ser utilizado como adsorvente para inúmeras moléculas, como para a remoção de corantes de efluentes. A adsorção dos corantes pelo sólido poroso envolve o transporte do corante da solução e a difusão das moléculas do corante para os poros do adsorvente¹². A eficiência do processo de tratamento com carvão ativado depende do tipo de carvão empregado, além das características do efluente.

O instrumento mais importante para uma avaliação semi-quantitativa em um processo de adsorção consiste na investigação do equilíbrio de distribuição entre o adsorvente e o adsorvato. A distribuição do adsorvato é representada graficamente através de uma isoterma, na qual a concentração de equilíbrio em solução é plotada em função da quantidade adsorvida. A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é uma função da pressão (quando gases), ou da concentração (quando líquidos), e da temperatura. Quando a capacidade de adsorção varia com a pressão, à temperatura constante, é possível a obtenção de curvas denominadas isotermas¹³.

O conhecimento do equilíbrio de adsorção constitui no primeiro passo para se investigar as possibilidades do uso de um adsorvente em um determinado processo de separação. Em geral, os dados de equilíbrio de adsorção de um dado adsorvente são determinados por estas curvas. Portanto, as isotermas experimentais são úteis para descrever a capacidade de adsorção, para obter a avaliação desse processo em uma aplicação determinada e para realizar a seleção do adsorvente mais adequado bem como das quantidades requeridas.

Tem-se desenvolvido vários modelos de equilíbrio para descrever funcionalmente as isotermas de adsorção. Muitas delas, determinadas experimentalmente, seguem os modelos das equações de Langmuir ou de Brunauer-Emmet-Teller (BET)¹¹.

2.4.1.1 Isotermas de BET

A equação BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para isso, é

2.4.1 Isotermas de Adsorção

O carvão ativado pode ser utilizado como adsorvente para inúmeras moléculas, como para a remoção de corantes de efluentes. A adsorção dos corantes pelo sólido poroso envolve o transporte do corante da solução e a difusão das moléculas do corante para os poros do adsorvente¹². A eficiência do processo de tratamento com carvão ativado depende do tipo de carvão empregado, além das características do efluente.

O instrumento mais importante para uma avaliação semi-quantitativa em um processo de adsorção consiste na investigação do equilíbrio de distribuição entre o adsorvente e o adsorvato. A distribuição do adsorvato é representada graficamente através de uma isoterma, na qual a concentração de equilíbrio em solução é plotada em função da quantidade adsorvida. A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é uma função da pressão (quando gases), ou da concentração (quando líquidos), e da temperatura. Quando a capacidade de adsorção varia com a pressão, à temperatura constante, é possível a obtenção de curvas denominadas isotermas¹³.

O conhecimento do equilíbrio de adsorção constitui no primeiro passo para se investigar as possibilidades do uso de um adsorvente em um determinado processo de separação. Em geral, os dados de equilíbrio de adsorção de um dado adsorvente são determinados por estas curvas. Portanto, as isotermas experimentais são úteis para descrever a capacidade de adsorção, para obter a avaliação desse processo em uma aplicação determinada e para realizar a seleção do adsorvente mais adequado bem como das quantidades requeridas.

Tem-se desenvolvido vários modelos de equilíbrio para descrever funcionalmente as isotermas de adsorção. Muitas delas, determinadas experimentalmente, seguem os modelos das equações de Langmuir ou de Brunauer-Emmet-Teller (BET)¹¹.

2.4.1.1 Isotermas de BET

A equação BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para isso, é

obtido o volume da monocamada (V_m) através do volume de gás adsorvido (V) a uma determinada pressão (equação 1). A área SBET (área superficial de BET) pode então ser calculada pela equação 2. A área superficial é geralmente expressa em metros quadrados por grama¹¹.

$$\frac{1}{V[(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{eq. 1})$$

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N}{22,414} \quad (\text{eq. 2})$$

onde:

V = volume de gás adsorvido a pressão P ;

V_m = volume de gás requerido para formar a monocamada;

P/P_0 = pressão relativa do adsorbato;

C = constante de adsorção;

N = número de Avogadro;

S_{BET} = área BET.

2.4.1.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi o primeiro modelo proposto para descrever o processo de adsorção. Por analogia com o modelo de derivação para a adsorção de gases, o modelo de Langmuir assume que a superfície consiste de sítios de adsorção, sendo que todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio, e não umas com as outras; a adsorção é portanto, limitada a uma monocamada. O modelo desta isoterma segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e se aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados. Sua equação matemática (eq. 3) pode ser representada por^{11,13}.

$$q = q_m \cdot K \cdot C_e / [1 + K \cdot C_e] \quad (\text{eq. 3})$$

obtido o volume da monocamada (V_m) através do volume de gás adsorvido (V) a uma determinada pressão (equação 1). A área SBET (área superficial de BET) pode então ser calculada pela equação 2. A área superficial é geralmente expressa em metros quadrados por grama¹¹.

$$\frac{1}{V[(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{eq. 1})$$

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N}{22,414} \quad (\text{eq. 2})$$

onde:

V = volume de gás adsorvido a pressão P ;

V_m = volume de gás requerido para formar a monocamada;

P/P_0 = pressão relativa do adsorbato;

C = constante de adsorção;

N = número de Avogadro;

S_{BET} = área BET.

2.4.1.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi o primeiro modelo proposto para descrever o processo de adsorção. Por analogia com o modelo de derivação para a adsorção de gases, o modelo de Langmuir assume que a superfície consiste de sítios de adsorção, sendo que todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio, e não umas com as outras; a adsorção é portanto, limitada a uma monocamada. O modelo desta isoterma segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e se aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados. Sua equação matemática (eq. 3) pode ser representada por^{11,13}.

$$q = q_m \cdot K \cdot C_e / [1 + K \cdot C_e] \quad (\text{eq. 3})$$

onde:

q = quantidade de soluto adsorvido em mg g^{-1} ;

C_e = concentração de equilíbrio em mg L^{-1} na solução;

q_m = capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} ;

K = constante de equilíbrio de adsorção.

2.5 Teor de Fósforo em Efluentes de Arroz

Cerca de 50% do beneficiamento nacional de arroz é realizado no RS, em sua quase totalidade na metade sul do Estado, destacando-se a cidade de Pelotas com a maior concentração de indústrias de beneficiamento. Parte deste beneficiamento é direcionado para a obtenção de arroz parboilizado¹⁴. O processo de parboilização do arroz gera um efluente que contém alta concentração de fósforo, praticamente em sua totalidade na forma de ortofosfatos, que quando lançado em ambientes aquáticos auxilia no fenômeno da eutrofização. Os métodos atualmente utilizados para sua remoção envolvem a precipitação química pela adição de sais e simultânea, ou posteriormente, o tratamento biológico através de organismos acumuladores de fósforo.

Os métodos empregados atualmente para a remoção do fósforo geram, por outro lado, grande quantidade de lodo, bem como necessitam grandes quantidades de reagentes químicos, o que onera o custo do processo^{15,16}.

Os efluentes oriundos do processo de beneficiamento do arroz apresentam concentrações de fósforo que variam entre 40 mg L^{-1} a 143 mg L^{-1} (média de 100 mg L^{-1})¹⁷. Ressalta-se que a Norma Técnica n.º. 01/89 da Secretaria da Saúde e Meio Ambiente do Rio Grande do Sul¹⁸ estabelece como limite para a emissão de fósforo em efluentes industriais de apenas de 1 mg L^{-1} .

2.6 Corantes

Com a implantação da ISO 14000, cujo o objetivo é a conservação do meio ambiente, criou-se o selo verde que impôs o compromisso com a proteção ambiental

onde:

q = quantidade de soluto adsorvido em mg g^{-1} ;

C_e = concentração de equilíbrio em mg L^{-1} na solução;

q_m = capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} ;

K = constante de equilíbrio de adsorção.

2.5 Teor de Fósforo em Efluentes de Arroz

Cerca de 50% do beneficiamento nacional de arroz é realizado no RS, em sua quase totalidade na metade sul do Estado, destacando-se a cidade de Pelotas com a maior concentração de indústrias de beneficiamento. Parte deste beneficiamento é direcionado para a obtenção de arroz parboilizado¹⁴. O processo de parboilização do arroz gera um efluente que contém alta concentração de fósforo, praticamente em sua totalidade na forma de ortofosfatos, que quando lançado em ambientes aquáticos auxilia no fenômeno da eutrofização. Os métodos atualmente utilizados para sua remoção envolvem a precipitação química pela adição de sais e simultânea, ou posteriormente, o tratamento biológico através de organismos acumuladores de fósforo.

Os métodos empregados atualmente para a remoção do fósforo geram, por outro lado, grande quantidade de lodo, bem como necessitam grandes quantidades de reagentes químicos, o que onera o custo do processo^{15,16}.

Os efluentes oriundos do processo de beneficiamento do arroz apresentam concentrações de fósforo que variam entre 40 mg L^{-1} a 143 mg L^{-1} (média de 100 mg L^{-1})¹⁷. Ressalta-se que a Norma Técnica n.º. 01/89 da Secretaria da Saúde e Meio Ambiente do Rio Grande do Sul¹⁸ estabelece como limite para a emissão de fósforo em efluentes industriais de apenas de 1 mg L^{-1} .

2.6 Corantes

Com a implantação da ISO 14000, cujo o objetivo é a conservação do meio ambiente, criou-se o selo verde que impôs o compromisso com a proteção ambiental

por parte dos produtores, resultando assim, num grande interesse no desenvolvimento de técnicas de tratamentos adequados a todo tipo de efluente.

Atualmente existe um grande desenvolvimento nos processos de adsorção, que envolvem a transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido, podendo ser aplicado com grande eficiência e economia no tratamento de efluentes. É necessário portanto, a busca de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente como adsorvente.

Métodos de clarificação primária incluindo a sedimentação e a flotação, não são efetivos para a remoção de cor sem um tratamento químico simultâneo.

Processos como filtração com membranas, coagulação eletrocinética e métodos de troca iônica também são empregados para a remoção dos corantes dos efluentes, mas o alto custo é o principal obstáculo para o uso dessas técnicas¹⁹.

A filtração por membrana (osmose reversa) pode remover todos os tipos de corantes do efluente aquoso, produzindo uma solução de corante concentrada que deve ser depois tratada por outros métodos. O elevado custo de capital e a possibilidade de entupimento da membrana com corantes são as desvantagens deste sistema¹⁹⁻²⁰.

A coagulação eletrocinética é um método economicamente viável, e alguns trabalhos relatam que o sulfato ferroso e o cloreto férrico apresentam bons resultados na remoção de corantes diretos, mas não é um método adequado para a remoção de corantes ácidos²¹. Outra desvantagem da coagulação eletrocinética é a geração de lodo inorgânico e a dificuldade de removê-lo, que até então era permitido ser enviado para os aterros públicos ou invariavelmente incinerado, pois resulta em um resíduo inorgânico não-biodegradável.

No processo de troca iônica, o efluente líquido passa através de um leito de resina de troca iônica²². Este processo pode remover dos efluentes tanto corantes aniônicos quanto catiônicos. Segundo Rock e Stevens²³ (1975), um processo combinado envolvendo adsorção sobre polímeros e troca iônica foi testado com sucesso na remoção de corantes ácidos, básicos, reativos e diretos, de efluentes aquosos, sendo o polímero regenerado com metanol. Entretanto, o processo é pouco efetivo na remoção de corantes dispersos, e a regeneração do polímero com metanol produz um efluente que também deve ser tratado.

por parte dos produtores, resultando assim, num grande interesse no desenvolvimento de técnicas de tratamentos adequados a todo tipo de efluente.

Atualmente existe um grande desenvolvimento nos processos de adsorção, que envolvem a transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido, podendo ser aplicado com grande eficiência e economia no tratamento de efluentes. É necessário portanto, a busca de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente como adsorvente.

Métodos de clarificação primária incluindo a sedimentação e a flotação, não são efetivos para a remoção de cor sem um tratamento químico simultâneo.

Processos como filtração com membranas, coagulação eletrocinética e métodos de troca iônica também são empregados para a remoção dos corantes dos efluentes, mas o alto custo é o principal obstáculo para o uso dessas técnicas¹⁹.

A filtração por membrana (osmose reversa) pode remover todos os tipos de corantes do efluente aquoso, produzindo uma solução de corante concentrada que deve ser depois tratada por outros métodos. O elevado custo de capital e a possibilidade de entupimento da membrana com corantes são as desvantagens deste sistema¹⁹⁻²⁰.

A coagulação eletrocinética é um método economicamente viável, e alguns trabalhos relatam que o sulfato ferroso e o cloreto férrico apresentam bons resultados na remoção de corantes diretos, mas não é um método adequado para a remoção de corantes ácidos²¹. Outra desvantagem da coagulação eletrocinética é a geração de lodo inorgânico e a dificuldade de removê-lo, que até então era permitido ser enviado para os aterros públicos ou invariavelmente incinerado, pois resulta em um resíduo inorgânico não-biodegradável.

No processo de troca iônica, o efluente líquido passa através de um leito de resina de troca iônica²². Este processo pode remover dos efluentes tanto corantes aniônicos quanto catiônicos. Segundo Rock e Stevens²³ (1975), um processo combinado envolvendo adsorção sobre polímeros e troca iônica foi testado com sucesso na remoção de corantes ácidos, básicos, reativos e diretos, de efluentes aquosos, sendo o polímero regenerado com metanol. Entretanto, o processo é pouco efetivo na remoção de corantes dispersos, e a regeneração do polímero com metanol produz um efluente que também deve ser tratado.

A cor, pelo menos do ponto de vista estético, é o primeiro parâmetro considerado no tratamento de efluentes. Entretanto, ainda existe falta de entendimento associado a muitos aspectos da cor.

Os corantes são classificados nas categorias^{24,25}.

a) Corantes básicos: conhecidos como corantes catiônicos, são solúveis em água, e dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina.

b) Corantes ácidos: são também denominados de corantes aniônicos, e grande parte destes corantes são sais de ácido sulfônico. Quimicamente os corantes ácidos são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas.

c) Corantes diretos: também chamados de corantes substantivos, são corantes aniônicos solúveis em água que diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. A maioria são azo-compostos, similares a constituição dos corantes ácidos, não existindo uma clara delimitação entre as duas classes.

d) Mordentes: nesse grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente inorgânico mais comumente utilizado é o cromo, na forma de óxido; e o mordente orgânico mais comum é o ácido tânico.

e) Corantes de enxofre: uma característica principal desta classe é presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas se dissolvem em uma solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio, que atua como agente redutor.

f) Corantes de cuba: são corantes insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis por ação de um meio alcalino (NaOH) e um agente redutor, como o hidrossulfito de sódio. Esses corantes tem afinidade com a celulose, são absorvidos pela fibra e subseqüentemente oxidados em presença de ar em um pigmento insolúvel no interior da fibra.

g) Corantes azóicos: são obtidos no interior das fibras no momento da reação de tingimento, a partir da aplicação sequencial de naftol e de uma base.

A cor, pelo menos do ponto de vista estético, é o primeiro parâmetro considerado no tratamento de efluentes. Entretanto, ainda existe falta de entendimento associado a muitos aspectos da cor.

Os corantes são classificados nas categorias^{24,25}.

a) Corantes básicos: conhecidos como corantes catiônicos, são solúveis em água, e dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina.

b) Corantes ácidos: são também denominados de corantes aniônicos, e grande parte destes corantes são sais de ácido sulfônico. Quimicamente os corantes ácidos são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas.

c) Corantes diretos: também chamados de corantes substantivos, são corantes aniônicos solúveis em água que diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. A maioria são azo-compostos, similares a constituição dos corantes ácidos, não existindo uma clara delimitação entre as duas classes.

d) Mordentes: nesse grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente inorgânico mais comumente utilizado é o cromo, na forma de óxido; e o mordente orgânico mais comum é o ácido tânico.

e) Corantes de enxofre: uma característica principal desta classe é presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas se dissolvem em uma solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio, que atua como agente redutor.

f) Corantes de cuba: são corantes insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis por ação de um meio alcalino (NaOH) e um agente redutor, como o hidrossulfito de sódio. Esses corantes tem afinidade com a celulose, são absorvidos pela fibra e subseqüentemente oxidados em presença de ar em um pigmento insolúvel no interior da fibra.

g) Corantes azóicos: são obtidos no interior das fibras no momento da reação de tingimento, a partir da aplicação sequencial de naftol e de uma base.

h) Corantes dispersos: são denominados corantes não-iônicos, caracterizando-se como suspensões de compostos orgânicos finamente divididos e insolúveis em água.

i) Corantes reativos: são compostos que contém um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre de substratos tais como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SUDARYANTO, Y.; HARTONO, S. B.; IRAWATY, W.; HINDARSO, H.; ISMADJI, S. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 5, p. 734-739, 2006.
2. **Activated Carbon Compendium**. Elsevier, p.5, 2001.
3. MUGISIDI, D.; RANALDO, A.; SOEDARSONO, J. W.; MUHAMMAD, H. Modification of activated carbon using sodium acetate and its regeneration using sodium hydroxide for the adsorption of copper from aqueous solution. **Carbon**, v. 45, n. 5, p. 1081-1084, 2007.
4. OKADA, K.; YAMAMOTO, N. Porous properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. **Journal of Colloid on Interface Science**, v. 262, p. 179-193, 2003.
5. FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFÃO, J. J. M. Modification of the Surface Chemistry on Activated Carbons. **Carbon**, v. 37, p.1383, 1999.
6. CASTILLA, C. M.; RAMÓN, M. V. L.; MÁRIN, F. C. Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation. **Carbon**, v. 36, p. 1998, 2000.
7. AHMADPOUR.; DO, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 471-479, 1996.
8. BENADDI, H.; BANDOSZ, T. J.; JAGIELLO, J.; SCHWARZ, J. A.; ROUZAUD, J. N. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. **Carbon**, v. 38, p. 669–674, 2000.

h) Corantes dispersos: são denominados corantes não-iônicos, caracterizando-se como suspensões de compostos orgânicos finamente divididos e insolúveis em água.

i) Corantes reativos: são compostos que contém um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre de substratos tais como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SUDARYANTO, Y.; HARTONO, S. B.; IRAWATY, W.; HINDARSO, H.; ISMADJI, S. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 5, p. 734-739, 2006.
2. **Activated Carbon Compendium**. Elsevier, p.5, 2001.
3. MUGISIDI, D.; RANALDO, A.; SOEDARSONO, J. W.; MUHAMMAD, H. Modification of activated carbon using sodium acetate and its regeneration using sodium hydroxide for the adsorption of copper from aqueous solution. **Carbon**, v. 45, n. 5, p. 1081-1084, 2007.
4. OKADA, K.; YAMAMOTO, N. Porous properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. **Journal of Colloid on Interface Science**, v. 262, p. 179-193, 2003.
5. FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFÃO, J. J. M. Modification of the Surface Chemistry on Activated Carbons. **Carbon**, v. 37, p.1383, 1999.
6. CASTILLA, C. M.; RAMÓN, M. V. L.; MÁRIN, F. C. Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation. **Carbon**, v. 36, p. 1998, 2000.
7. AHMADPOUR.; DO, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 471-479, 1996.
8. BENADDI, H.; BANDOSZ, T. J.; JAGIELLO, J.; SCHWARZ, J. A.; ROUZAUD, J. N. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. **Carbon**, v. 38, p. 669–674, 2000.

9. NARSRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J. Production of Micro and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. **Carbon**, v. 38, p. 1905-1915, 2000.
10. SHEN, W. H.; ZHENG, J. Preparation of mesoporous carbon from commercial activated carbon with steam activation in the presence of cerium oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, p. 467-473, 2003.
11. ADAMSON, W. A. **Physical Chemistry of Surfaces**, 3.ed., John Willey & Sons, New York, 1976.
12. SANTHY, K.; SELVAPATHY, P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 11, p.1329-1336, 2006.
13. KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. **Environ. Sci. Technol.** v. 20, p. 895-904, 1986.
14. KAYSER, V. H.; RUCATTI, E.G.; OLIVEIRA, C. F. Beneficiamento do Arroz no Rio Grande do Sul em 2004. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO ARROZ IRRIGADO, IV, 2005, Santa Maria. **Anais**. Santa Maria: ORIUM, 2005.p.423-426.
15. KOETZ, P. R.; FARIA, O. L. V.; NUNES, W. A.; NEVES, S. K. Full scale experience with anaerobic (UASB)- Aerobic treatment of parboiled rice wastewater. In: TALLER Y SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE DIGESTIÓN ANAEROBIA, VII, 2005, Punta del Este. **Proceedings**. Punta del Este: IWA, 2005.p.489-492.
16. KOETZ, P. R.; FARIA, O. L. V. Remoção de fósforo de efluentes da Parboilização de arroz por Absorção Biológica Estimulada em RBS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23º, 2005, Campo Grande. **Anais**. Campo Grande: ABES, 2005, p.423-426, ref.II-54, 1 CR-ROM.
17. FARIA, O. L. V. **Remoção de fósforo de efluentes da parboilização de arroz por absorção biológica estimulada em reator em batelada sequencial (rbs) associada à precipitação química**. Pelotas 2006. Tese de Doutorado.
18. Rio Grande do Sul (Estado). **Norma Técnica SSMA nº. 01/89**, Critérios e padrões de efluentes lançados nos corpos aquáticos interiores do estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial do Estado. Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente. Porto Alegre, RS, 29 de março de 1989.

9. NARSRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J. Production of Micro and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. **Carbon**, v. 38, p. 1905-1915, 2000.
10. SHEN, W. H.; ZHENG, J. Preparation of mesoporous carbon from commercial activated carbon with steam activation in the presence of cerium oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, p. 467-473, 2003.
11. ADAMSON, W. A. **Physical Chemistry of Surfaces**, 3.ed., John Willey & Sons, New York, 1976.
12. SANTHY, K.; SELVAPATHY, P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 11, p.1329-1336, 2006.
13. KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. **Environ. Sci. Technol.** v. 20, p. 895-904, 1986.
14. KAYSER, V. H.; RUCATTI, E.G.; OLIVEIRA, C. F. Beneficiamento do Arroz no Rio Grande do Sul em 2004. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO ARROZ IRRIGADO, IV, 2005, Santa Maria. **Anais**. Santa Maria: ORIUM, 2005.p.423-426.
15. KOETZ, P. R.; FARIA, O. L. V.; NUNES, W. A.; NEVES, S. K. Full scale experience with anaerobic (UASB)- Aerobic treatment of parboiled rice wastewater. In: TALLER Y SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE DIGESTIÓN ANAEROBIA, VII, 2005, Punta del Este. **Proceedings**. Punta del Este: IWA, 2005.p.489-492.
16. KOETZ, P. R.; FARIA, O. L. V. Remoção de fósforo de efluentes da Parboilização de arroz por Absorção Biológica Estimulada em RBS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23º, 2005, Campo Grande. **Anais**. Campo Grande: ABES, 2005, p.423-426, ref.II-54, 1 CR-ROM.
17. FARIA, O. L. V. **Remoção de fósforo de efluentes da parboilização de arroz por absorção biológica estimulada em reator em batelada sequencial (rbs) associada à precipitação química**. Pelotas 2006. Tese de Doutorado.
18. Rio Grande do Sul (Estado). **Norma Técnica SSMA nº. 01/89**, Critérios e padrões de efluentes lançados nos corpos aquáticos interiores do estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial do Estado. Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente. Porto Alegre, RS, 29 de março de 1989.

19. MISHRA, G.; TRIPATHY, M. A. Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent, **Colourage**. p. 35-38, 1993.
20. KAMEL, M. M.; MAGDA, M. K.; YOUSEEF, B. M.; WALY, A. Adsorption for direct dyes by cellulose derivatives, **American Dyestuff Reporter**. v. 80, p. 34-48, 1991.
21. TÜNAY, O.; KABDASLI, I.; EREMAKTAR, G.; ORHON, D. Color removal from textile wastewaters, **Water Science and Technology**. v. 34, p. 9-16, 1996.
22. AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
23. ROCK, S. L.; STEVENS, B. W. Polymeric adsorption-ion exchange process for decolourization dye waste streams, **Textile Chemist and Colorist**. v. 9, p. 169-171, 1975.
24. TROTMAN, E. R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**, 5 ed., Charles Griffin & Company Ltda, London, 1975.
25. ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments**. 2^a ed. VCH Publishers, Inc., Germany, 1991.

19. MISHRA, G.; TRIPATHY, M. A. Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent, **Colourage**. p. 35-38, 1993.
20. KAMEL, M. M.; MAGDA, M. K.; YOUSEEF, B. M.; WALY, A. Adsorption for direct dyes by cellulose derivatives, **American Dyestuff Reporter**. v. 80, p. 34-48, 1991.
21. TÜNAY, O.; KABDASLI, I.; EREMAKTAR, G.; ORHON, D. Color removal from textile wastewaters, **Water Science and Technology**. v. 34, p. 9-16, 1996.
22. AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
23. ROCK, S. L.; STEVENS, B. W. Polymeric adsorption-ion exchange process for decolourization dye waste streams, **Textile Chemist and Colorist**. v. 9, p. 169-171, 1975.
24. TROTMAN, E. R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**, 5 ed., Charles Griffin & Company Ltda, London, 1975.
25. ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments**. 2^a ed. VCH Publishers, Inc., Germany, 1991.

1º. ARTIGO

OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS

Miguel Pinto de Oliveira ^{1,*}, Rui Carlos Zambiasi ², Lúgia Furlan³

¹Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

²Departamento de Ciência dos Alimentos- Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

³ Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas- Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil

RESUMO

Carvões ativados são muito utilizados no tratamento de águas, no processo de refino de açúcar, na clarificação de efluentes, na purificação de ar, etc. Seu poder adsorptivo está associado às características texturais como área superficial, volume e área de microporos. Neste trabalho elaborou-se carvão ativado a partir de caroços de pêssigo, que atualmente são descartados no meio ambiente. Avaliou-se o rendimento, densidade, índice de fenol, número de iodo e propriedades texturais em função da temperatura de carbonização dos carvões ativados. Observou-se que a 700°C, na concentração do agente ativador $ZnCl_2$ de 6 mol L^{-1} , e tempo de impregnação de 3 horas, obteve-se um índice de iodo médio de $988 \text{ mg de I}_2 \text{ g}^{-1}$, valor superior aos carvões ativados comercializados no Brasil. Portanto, conclui-se que os caroços de pêssigos podem ser utilizados como precursores para a produção de carvão ativado.

Palavras- chave: Carvão Ativado, Área Superficial de BET, Ativação.

1º. ARTIGO

OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS

Miguel Pinto de Oliveira ^{1,*}, Rui Carlos Zambiasi ², Lúgia Furlan³

¹Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

²Departamento de Ciência dos Alimentos- Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

³ Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas- Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil

RESUMO

Carvões ativados são muito utilizados no tratamento de águas, no processo de refino de açúcar, na clarificação de efluentes, na purificação de ar, etc. Seu poder adsorptivo está associado às características texturais como área superficial, volume e área de microporos. Neste trabalho elaborou-se carvão ativado a partir de caroços de pêssigo, que atualmente são descartados no meio ambiente. Avaliou-se o rendimento, densidade, índice de fenol, número de iodo e propriedades texturais em função da temperatura de carbonização dos carvões ativados. Observou-se que a 700°C, na concentração do agente ativador $ZnCl_2$ de 6 mol L⁻¹, e tempo de impregnação de 3 horas, obteve-se um índice de iodo médio de 988 mg de I₂ g⁻¹, valor superior aos carvões ativados comercializados no Brasil. Portanto, conclui-se que os caroços de pêssigos podem ser utilizados como precursores para a produção de carvão ativado.

Palavras- chave: Carvão Ativado, Área Superficial de BET, Ativação.

OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS

Miguel Pinto de Oliveira ¹, Rui Carlos Zambiasi ², Lígia Furlan³

¹Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

²Departamento de Ciência dos Alimentos- Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

³ Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas -Campus Bagé- Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil

ABSTRACT

The activated charcoal are used for water treatment, sugar refining process, effluent clarification, air purification, etc. Its adsorptive capacity is associated with the textural characteristic such as superficial area, volume and micropore area. In this work activated carbon was prepared from peach pits that are discarded in the environment. It was evaluated the phenol index, iodine number and textural proprieties with the carbonization temperature of the activated charcoal. It was observed that with the temperature of 700°C, concentration of activator agent ZnCl₂ of 6 mol L⁻¹, impregnation time of 3 hours, it was obtained a iodine number of 988 mg de I₂ g⁻¹, that is higher than others activated charcoal that are commercialised in Brazil. Therefore, it is concluded that the peach pits can be used as row material for activated carbon production.

Keywords: Activated Charcoal, BET Surface Areas, Activation.

OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS

Miguel Pinto de Oliveira ¹, Rui Carlos Zambiasi ², Lígia Furlan³

¹Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

²Departamento de Ciência dos Alimentos- Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

³ Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas -Campus Bagé- Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil

ABSTRACT

The activated charcoal are used for water treatment, sugar refining process, effluent clarification, air purification, etc. Its adsorptive capacity is associated with the textural characteristic such as superficial area, volume and micropore area. In this work activated carbon was prepared from peach pits that are discarded in the environment. It was evaluated the phenol index, iodine number and textural proprieties with the carbonization temperature of the activated charcoal. It was observed that with the temperature of 700°C, concentration of activator agent ZnCl₂ of 6 mol L⁻¹, impregnation time of 3 hours, it was obtained a iodine number of 988 mg de I₂ g⁻¹, that is higher than others activated charcoal that are commercialised in Brazil. Therefore, it is concluded that the peach pits can be used as row material for activated carbon production.

Keywords: Activated Charcoal, BET Surface Areas, Activation.

1 INTRODUÇÃO

No Brasil a produção de pêssego tem se expandido consideravelmente nos últimos anos, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor nacional. A grande distância dos principais centros consumidores, obstáculo para a comercialização do fruto *in natura*, levou a instalação de várias empresas do setor agro-industrial na região sul do estado, fazendo com que a região de Pelotas/RS se destacasse na produção de pêssegos em conservas.

Como consequência, gera-se nas indústrias uma grande quantidade de caroços de pêssegos, que atualmente são descartados, sendo que a grande maioria são depositados em aterros, sem conformidade com as leis ambientais, originando problemas ao meio ambiente.

O carvão ativado é um adsorvente universal, bastante difundido, com usos destacados como no refino do açúcar, tratamento de águas, clarificador de produtos, em fábricas de bebidas (sucos, refrigerantes, vinícolas, cervejas), na purificação de ar, em tratamentos medicinais, no tratamento de efluentes industriais, além de aplicações analíticas em laboratórios^{1,2}.

A produção de carvão ativado no Brasil, por indústrias localizadas nos Estados do Paraná, Bahia e Ceará, utilizam como matéria prima basicamente cascas de coco e a madeira de pinus.

Espera-se uma demanda crescente deste material. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Resolução- RDC nº. 161, de 23 de junho de 2004, foi estabelecido que a partir de 1º de junho de 2005, “lavanderias instaladas em ambientes públicos que utilizarem ar condicionado, como shoppings centers e supermercados, devem possuir instalações com filtros de carvão ativado”; e segundo a Portaria nº. 518 de 25/03/2004 do Ministério da Saúde, e da Resolução RDC nº. 161, de 23/06/2004, a partir de 25 de março de 2005, “águas de abastecimento público devem ser tratadas com relação a remoção de cianobactérias”, sendo esse procedimento obrigatório em todo território nacional, que conseqüentemente implicará em um maior consumo de carvão ativado no Brasil.

Portanto, fazem-se necessárias novas iniciativas para a otimização e a utilização dos diversos precursores carbonáceos existentes no país, para que ocorra

1 INTRODUÇÃO

No Brasil a produção de pêssego tem se expandido consideravelmente nos últimos anos, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor nacional. A grande distância dos principais centros consumidores, obstáculo para a comercialização do fruto *in natura*, levou a instalação de várias empresas do setor agro-industrial na região sul do estado, fazendo com que a região de Pelotas/RS se destacasse na produção de pêssegos em conservas.

Como consequência, gera-se nas indústrias uma grande quantidade de caroços de pêssegos, que atualmente são descartados, sendo que a grande maioria são depositados em aterros, sem conformidade com as leis ambientais, originando problemas ao meio ambiente.

O carvão ativado é um adsorvente universal, bastante difundido, com usos destacados como no refino do açúcar, tratamento de águas, clarificador de produtos, em fábricas de bebidas (sucos, refrigerantes, vinícolas, cervejas), na purificação de ar, em tratamentos medicinais, no tratamento de efluentes industriais, além de aplicações analíticas em laboratórios^{1,2}.

A produção de carvão ativado no Brasil, por indústrias localizadas nos Estados do Paraná, Bahia e Ceará, utilizam como matéria prima basicamente cascas de coco e a madeira de pinus.

Espera-se uma demanda crescente deste material. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Resolução- RDC nº. 161, de 23 de junho de 2004, foi estabelecido que a partir de 1º de junho de 2005, “lavanderias instaladas em ambientes públicos que utilizarem ar condicionado, como shoppings centers e supermercados, devem possuir instalações com filtros de carvão ativado”; e segundo a Portaria nº. 518 de 25/03/2004 do Ministério da Saúde, e da Resolução RDC nº. 161, de 23/06/2004, a partir de 25 de março de 2005, “águas de abastecimento público devem ser tratadas com relação a remoção de cianobactérias”, sendo esse procedimento obrigatório em todo território nacional, que conseqüentemente implicará em um maior consumo de carvão ativado no Brasil.

Portanto, fazem-se necessárias novas iniciativas para a otimização e a utilização dos diversos precursores carbonáceos existentes no país, para que ocorra

um incremento da produção de carvão ativado, bem como no desenvolvimento de tecnologias de produção.

Dentre estes precursores, visualiza-se a utilização do caroço de pêsego, e com isso, este estudo objetivou obter carvão ativado a partir de caroços de pêsego, e avaliar seu rendimento, principais propriedades físico-químicas e suas características texturais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Processamento da Matéria Prima

100 kg de caroços de pêsegos das safras 2004/2005 e 2005/2006, foram coletados da indústria de Conservas Alimentícias Olé (Pelotas-RS) e do Conjunto Agrotécnico Visconde da Graça (CAVG- Pelotas/RS). As amostras foram inicialmente lavadas com água potável, secas ao sol em piso de concreto, e armazenadas em recipientes plásticos em freezer a 4°C para posterior processamento.

2.2 Preparação dos Carvões Ativados

A obtenção do carvão ativado ocorreu pela carbonização e ativação via processo químico. Foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,0001g amostras contendo 100g de caroços de pêsegos com granulometria entre 1 e 2 mm. Em seguida, as amostras foram impregnadas com o agente ativador cloreto de zinco na concentração de 6 mol L^{-1} , homogeneizadas e colocadas na estufa à 105°C por três horas. Após este intervalo de tempo as amostras foram carbonizadas e ativadas em forno mufla, em temperaturas de 300°C-900°C. A mufla foi, então, resfriada até temperatura ambiente, quando as amostras foram retiradas. Após a etapa de ativação, todas as amostras de carvão ativado foram lavadas com HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, para efetuar a retirada do resíduo do agente ativador (ZnCl_2), neutralizadas com NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e lavadas com água destilada até atingir-se o pH final de 6,5. Posteriormente as amostras foram secas em estufa a 130°C, moídas e armazenadas em dessecador para as avaliações.

um incremento da produção de carvão ativado, bem como no desenvolvimento de tecnologias de produção.

Dentre estes precursores, visualiza-se a utilização do caroço de pêssego, e com isso, este estudo objetivou obter carvão ativado a partir de caroços de pêssego, e avaliar seu rendimento, principais propriedades físico-químicas e suas características texturais.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Processamento da Matéria Prima

100 kg de caroços de pêssegos das safras 2004/2005 e 2005/2006, foram coletados da indústria de Conservas Alimentícias Olé (Pelotas-RS) e do Conjunto Agrotécnico Visconde da Graça (CAVG- Pelotas/RS). As amostras foram inicialmente lavadas com água potável, secas ao sol em piso de concreto, e armazenadas em recipientes plásticos em freezer a 4°C para posterior processamento.

2.2 Preparação dos Carvões Ativados

A obtenção do carvão ativado ocorreu pela carbonização e ativação via processo químico. Foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,0001g amostras contendo 100g de caroços de pêssegos com granulometria entre 1 e 2 mm. Em seguida, as amostras foram impregnadas com o agente ativador cloreto de zinco na concentração de 6 mol L^{-1} , homogeneizadas e colocadas na estufa à 105°C por três horas. Após este intervalo de tempo as amostras foram carbonizadas e ativadas em forno mufla, em temperaturas de 300°C-900°C. A mufla foi, então, resfriada até temperatura ambiente, quando as amostras foram retiradas. Após a etapa de ativação, todas as amostras de carvão ativado foram lavadas com HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, para efetuar a retirada do resíduo do agente ativador (ZnCl_2), neutralizadas com NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e lavadas com água destilada até atingir-se o pH final de 6,5. Posteriormente as amostras foram secas em estufa a 130°C, moídas e armazenadas em dessecador para as avaliações.

2.3 Rendimento (Grau de Conversão - GC)

Este parâmetro foi determinado tomando-se uma massa inicial de 100g de caroços de pêssegos moídos. Após o processo de obtenção do carvão ativado (impregnação com $ZnCl_2$, carbonização e ativação) as amostras foram novamente pesadas em balança analítica. O rendimento foi expresso em termos de percentual ($m_o m^{-1}$) e calculado de acordo com a equação 1.

$$GC = (m_o - m / m_o)100 \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

GC= representa o grau de conversão após as etapas de carbonização e ativação da amostra;

m_o e m = correspondem a massa inicial e final, respectivamente.

2.4 Caracterização físico- química do carvão ativado

As análises de densidade aparente, número de iodo e índice de fenol foram realizadas em triplicata segundo a metodologia da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)³⁻⁵.

2.4.1 Densidade Aparente

Corresponde a massa específica aparente (eq.2) do carvão ativado pulverizado, que é a massa de amostra compactada por unidade de volume, sendo expressa em $g\ cm^{-3}$.

$$D = P_2 - P_1 / V \quad (\text{eq.2})$$

onde:

D= massa específica aparente, em $g\ cm^{-3}$;

P_1 = massa da proveta vazia, em g;

P_2 = massa da proveta mais a amostra do carvão ativado, em g;

V= volume de carvão ativado na proveta após compactação, em mL.

2.3 Rendimento (Grau de Conversão - GC)

Este parâmetro foi determinado tomando-se uma massa inicial de 100g de caroços de pêssegos moídos. Após o processo de obtenção do carvão ativado (impregnação com $ZnCl_2$, carbonização e ativação) as amostras foram novamente pesadas em balança analítica. O rendimento foi expresso em termos de percentual ($m_o m^{-1}$) e calculado de acordo com a equação 1.

$$GC = (m_o - m / m_o)100 \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

GC= representa o grau de conversão após as etapas de carbonização e ativação da amostra;

m_o e m = correspondem a massa inicial e final, respectivamente.

2.4 Caracterização físico- química do carvão ativado

As análises de densidade aparente, número de iodo e índice de fenol foram realizadas em triplicata segundo a metodologia da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)³⁻⁵.

2.4.1 Densidade Aparente

Corresponde a massa específica aparente (eq.2) do carvão ativado pulverizado, que é a massa de amostra compactada por unidade de volume, sendo expressa em $g\text{ cm}^{-3}$.

$$D = P_2 - P_1 / V \quad (\text{eq.2})$$

onde:

D= massa específica aparente, em $g\text{ cm}^{-3}$;

P_1 = massa da proveta vazia, em g;

P_2 = massa da proveta mais a amostra do carvão ativado, em g;

V= volume de carvão ativado na proveta após compactação, em mL.

2.4.2 Número de iodo

Corresponde a quantidade de iodo (mg) absorvido por 1g de carvão quando a concentração do filtrado residual é de 0,02 N. O número de iodo é expresso em mg de I_2 g⁻¹ de carvão ativado, sendo calculado pela equação 3.

$$X/M = A - (2,2 \times B \times V)/P \quad (\text{eq.3})$$

onde:

X/M= número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual;

A= normalidade do iodo 0,1N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693;

B= normalidade do tiosulfato de sódio 0,1N multiplicada pelo fator de correção e por 126,93;

V= volume total do tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação, em mL;

P= massa da amostra de carvão ativado pulverizado em gramas.

O cálculo da normalidade do filtrado residual é dado pela equação 4.

$$C = N_2 \times V / 50 \quad (\text{eq.4})$$

onde:

C= normalidade do filtrado residual;

N₂= normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1N multiplicada pelo fator de correção da solução;

V_a= volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação, em mL.

Se a normalidade do filtrado residual (C) for inferior a 0,0080N, repete-se o ensaio com uma massa de carvão ativado menor que 1,0g. Por outro lado, se a normalidade do filtrado residual for superior a 0,0335N, repete-se o ensaio com uma massa de carvão ativado maior. O fator de correção da normalidade do filtrado residual é obtida pela NBR12073⁴, utilizando-se o valor encontrado de C (normalidade do filtrado residual).

2.4.2 Número de iodo

Corresponde a quantidade de iodo (mg) absorvido por 1g de carvão quando a concentração do filtrado residual é de 0,02 N. O número de iodo é expresso em mg de I_2 g⁻¹ de carvão ativado, sendo calculado pela equação 3.

$$X/M = A - (2,2 \times B \times V)/P \quad (\text{eq.3})$$

onde:

X/M= número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual;

A= normalidade do iodo 0,1N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693;

B= normalidade do tiosulfato de sódio 0,1N multiplicada pelo fator de correção e por 126,93;

V= volume total do tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação, em mL;

P= massa da amostra de carvão ativado pulverizado em gramas.

O cálculo da normalidade do filtrado residual é dado pela equação 4.

$$C = N_2 \times V / 50 \quad (\text{eq.4})$$

onde:

C= normalidade do filtrado residual;

N_2 = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1N multiplicada pelo fator de correção da solução;

V_a = volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação, em mL.

Se a normalidade do filtrado residual (C) for inferior a 0,0080N, repete-se o ensaio com uma massa de carvão ativado menor que 1,0g. Por outro lado, se a normalidade do filtrado residual for superior a 0,0335N, repete-se o ensaio com uma massa de carvão ativado maior. O fator de correção da normalidade do filtrado residual é obtida pela NBR12073⁴, utilizando-se o valor encontrado de C (normalidade do filtrado residual).

Finalmente, o número de iodo é calculado pela equação 5.

$$I = X/M \times D \quad (\text{eq.5})$$

onde:

I= número de iodo em mg de $I_2 \text{ g}^{-1}$ de carvão;

X/M= número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual;

D= fator de correção da normalidade do filtrado residual.

2.4.3 Índice de fenol

O índice de fenol é utilizado para determinar a eficiência dos sistemas de tratamento para despoluição de águas em escala laboratorial.

Este índice baseia-se na obtenção da quantidade de carvão ativado pulverizado, em gramas, necessária para reduzir a concentração de 1L de solução padrão de fenol de 200 a 20 ppm (redução de 90% na concentração da solução padrão de fenol). O índice de fenol é expresso em gramas de carvão pulverizado por litro de solução padrão de fenol em g L^{-1} .

Inicialmente o valor de fenol residual é calculado pela equação 6.

$$F_r = [(V_{bb} \times N_1 \times F_1) - (V_{ts} \times N_2 \times F_2)] \times 104,6 \quad (\text{eq.6})$$

onde:

F_r = fenol residual em ppm;

V_{bb} = volume (mL) da solução brometo-bromato de potássio 0,1N gasto na titulação;

N_1 = normalidade da solução brometo-bromato de potássio 0,1N;

F_1 = fator de correção da solução de brometo-bromato de potássio 0,1N;

V_{ts} = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio 0,01N, gasto na titulação;

N_2 = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,01N;

F_2 = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,01N.

Finalmente, o número de iodo é calculado pela equação 5.

$$I = X/M \times D \quad (\text{eq.5})$$

onde:

I= número de iodo em mg de $I_2 \text{ g}^{-1}$ de carvão;

X/M= número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual;

D= fator de correção da normalidade do filtrado residual.

2.4.3 Índice de fenol

O índice de fenol é utilizado para determinar a eficiência dos sistemas de tratamento para despoluição de águas em escala laboratorial.

Este índice baseia-se na obtenção da quantidade de carvão ativado pulverizado, em gramas, necessária para reduzir a concentração de 1L de solução padrão de fenol de 200 a 20 ppm (redução de 90% na concentração da solução padrão de fenol). O índice de fenol é expresso em gramas de carvão pulverizado por litro de solução padrão de fenol em g L^{-1} .

Inicialmente o valor de fenol residual é calculado pela equação 6.

$$F_r = [(V_{bb} \times N_1 \times F_1) - (V_{ts} \times N_2 \times F_2)] \times 104,6 \quad (\text{eq.6})$$

onde:

F_r = fenol residual em ppm;

V_{bb} = volume (mL) da solução brometo-bromato de potássio 0,1N gasto na titulação;

N_1 = normalidade da solução brometo-bromato de potássio 0,1N;

F_1 = fator de correção da solução de brometo-bromato de potássio 0,1N;

V_{ts} = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio 0,01N, gasto na titulação;

N_2 = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,01N;

F_2 = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,01N.

A determinação do percentual de fenol remanescente em cada filtrado das porções de carvão ativado pulverizado é dado pela equação 7.

$$F = F_r \times 100 / 200 \quad (\text{eq.7})$$

onde:

F= percentagem de fenol remanescente;

F_r = fenol residual em ppm.

A determinação do percentual de fenol absorvido é dado pela equação 8.

$$X = 100 - F \quad (\text{eq.8})$$

onde:

X=percentual absorvido de fenol;

F=percentual de fenol remanescente.

O percentual de fenol absorvido em relação à massa de carvão ativado pulverizado é determinado pela equação 9.

$$P = X / 5M \quad (\text{eq.9})$$

onde:

P = ponto a ser plotado individualmente na ordenada da isoterma;

X = percentagem absorvida de fenol;

M = massa de carvão ativado pulverizado.

Finalmente, a determinação do índice de fenol em g L^{-1} é dada pela equação 10:

$$IF = 90/P \quad (\text{eq.10})$$

onde:

IF= índice de fenol, em g L^{-1} ;

P= valor obtido da isoterma plotando os valores de F na abcissa e os valores de P na ordenada (determina-se 90% de redução da concentração da solução padrão de fenol, interpolando na isoterma o valor de P para F= 10%).

A determinação do percentual de fenol remanescente em cada filtrado das porções de carvão ativado pulverizado é dado pela equação 7.

$$F = F_r \times 100 / 200 \quad (\text{eq.7})$$

onde:

F= percentagem de fenol remanescente;

F_r = fenol residual em ppm.

A determinação do percentual de fenol absorvido é dado pela equação 8.

$$X = 100 - F \quad (\text{eq.8})$$

onde:

X=percentual absorvido de fenol;

F=percentual de fenol remanescente.

O percentual de fenol absorvido em relação à massa de carvão ativado pulverizado é determinado pela equação 9.

$$P = X / 5M \quad (\text{eq.9})$$

onde:

P = ponto a ser plotado individualmente na ordenada da isoterma;

X = percentagem absorvida de fenol;

M = massa de carvão ativado pulverizado.

Finalmente, a determinação do índice de fenol em g L^{-1} é dada pela equação 10:

$$IF = 90/P \quad (\text{eq.10})$$

onde:

IF= índice de fenol, em g L^{-1} ;

P= valor obtido da isoterma plotando os valores de F na abcissa e os valores de P na ordenada (determina-se 90% de redução da concentração da solução padrão de fenol, interpolando na isoterma o valor de P para F= 10%).

2.4.4 Determinação das propriedades texturais

As análises das propriedades texturais dos carvões, em relação a área superficial de BET, ao volume e a área de microporos, foram obtidas utilizando um analisador, modelo Autosorb@-1, da Empresa Quantachrome (Florianópolis/SC).

2.4.5 Análise estatística

Os resultados obtidos de rendimento e nas análises físico-químicas do carvão ativado foram avaliados pela análise de variância ANOVA, sendo aplicado posteriormente o teste de Tukey para comparar as médias de cada determinação, ao nível de 5% de probabilidade, através do software *Statistica 6.0*.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Rendimento e propriedades físico-químicas do carvão ativado

A Tabela 1 apresenta os resultados do rendimento e das propriedades físico-químicas do carvão ativado pulverizado, obtido a partir de caroços de pêssigo por processo químico (ZnCl_2 a 6 mol L^{-1}) e carbonizado em diferentes temperaturas.

Todas as amostras obedeceram a NBR 12075⁶, a qual estabelece que no mínimo 90% do carvão deve passar em peneira #325.

2.4.4 Determinação das propriedades texturais

As análises das propriedades texturais dos carvões, em relação a área superficial de BET, ao volume e a área de microporos, foram obtidas utilizando um analisador, modelo Autosorb@-1, da Empresa Quantachrome (Florianópolis/SC).

2.4.5 Análise estatística

Os resultados obtidos de rendimento e nas análises físico-químicas do carvão ativado foram avaliados pela análise de variância ANOVA, sendo aplicado posteriormente o teste de Tukey para comparar as médias de cada determinação, ao nível de 5% de probabilidade, através do software *Statistica 6.0*.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Rendimento e propriedades físico-químicas do carvão ativado

A Tabela 1 apresenta os resultados do rendimento e das propriedades físico-químicas do carvão ativado pulverizado, obtido a partir de caroços de pêssigo por processo químico (ZnCl_2 a 6 mol L^{-1}) e carbonizado em diferentes temperaturas.

Todas as amostras obedeceram a NBR 12075⁶, a qual estabelece que no mínimo 90% do carvão deve passar em peneira #325.

Tabela 1. Rendimento e propriedades físico-químicas do carvão ativado.

Determinações	Amostras de carvão ativado						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Temperatura Carbonização (°C)	300	400	500	600	700	800	900
Densidade aparente ($\pm 0,05 \text{g.cm}^{-3}$)	0,70e	0,53d	0,47c	0,42b	0,38a	0,40a	0,41ab
Índice de lodo ($\text{mg de I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$)	294a	423b	580c	780d	988e	1041f	1093g
Índice de fenol (g.L^{-1})	7,10e	5,20d	3,50c	2,70b	2,38a	2,32a	2,30a
Rendimento (% m/m)	58,0g	48,0f	40,0e	33,0d	30,0c	28,4b	27,1a

Os valores referem-se a médias de três repetições

Letras diferentes na mesma linha evidenciam diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Rendimento- Pela Tabela 1 observa-se que com o aumento da temperatura de carbonização dos caroços de pêssegos ocorreu uma redução significativa do rendimento em carvão ativado. Os maiores decréscimos de rendimento foram observados durante o incremento entre temperaturas mais baixas (300°C-400°C), onde se observou diferença de 10 pontos percentuais, até a variação de temperaturas mais altas (800°C-900°C), onde se observou variações de apenas 1,3 pontos percentuais.

Densidade Aparente- Os resultados da densidade aparente encontrados para o carvão ativado pulverizado de caroços de pêssego situaram-se na faixa de 0,30-0,70 g cm^{-3} , estando dentro dos valores citados na literatura para carvões ativados obtidos de diferentes fontes de matérias primas, que situam-se na faixa de 0,20-0,75 g cm^{-3} (NBR 11834)⁷. Observou-se um decréscimo contínuo da densidade aparente do material em função do aumento da temperatura de carbonização entre 300°C a 700°C.

Índice de Fenol- Vários autores⁸⁻¹⁰ utilizam o método padrão de fenol em solução aquosa para determinar a eficiência dos sistemas de tratamento para a despoluição de águas. Os resultados deste experimento foram obtidos determinando 90% de redução da concentração da solução-padrão de fenol, interpolando na isoterma o valor de P (porcentagem adsorvida de fenol em relação à massa de carvão ativado pulverizado em cada dosagem) para F= 10% (porcentagem de fenol remanescente), de acordo com as normas da ABNT (NBR 12074)⁵. A adsorção de fenol em carvão

Tabela 1. Rendimento e propriedades físico-químicas do carvão ativado.

Determinações	Amostras de carvão ativado						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Temperatura Carbonização (°C)	300	400	500	600	700	800	900
Densidade aparente ($\pm 0,05 \text{g.cm}^{-3}$)	0,70e	0,53d	0,47c	0,42b	0,38a	0,40a	0,41ab
Índice de lodo ($\text{mg de I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$)	294a	423b	580c	780d	988e	1041f	1093g
Índice de fenol (g.L^{-1})	7,10e	5,20d	3,50c	2,70b	2,38a	2,32a	2,30a
Rendimento (% m/m)	58,0g	48,0f	40,0e	33,0d	30,0c	28,4b	27,1a

Os valores referem-se a médias de três repetições

Letras diferentes na mesma linha evidenciam diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Rendimento- Pela Tabela 1 observa-se que com o aumento da temperatura de carbonização dos caroços de pêssegos ocorreu uma redução significativa do rendimento em carvão ativado. Os maiores decréscimos de rendimento foram observados durante o incremento entre temperaturas mais baixas (300°C-400°C), onde se observou diferença de 10 pontos percentuais, até a variação de temperaturas mais altas (800°C-900°C), onde se observou variações de apenas 1,3 pontos percentuais.

Densidade Aparente- Os resultados da densidade aparente encontrados para o carvão ativado pulverizado de caroços de pêssego situaram-se na faixa de 0,30-0,70 g cm^{-3} , estando dentro dos valores citados na literatura para carvões ativados obtidos de diferentes fontes de matérias primas, que situam-se na faixa de 0,20-0,75 g cm^{-3} (NBR 11834)⁷. Observou-se um decréscimo contínuo da densidade aparente do material em função do aumento da temperatura de carbonização entre 300°C a 700°C.

Índice de Fenol- Vários autores⁸⁻¹⁰ utilizam o método padrão de fenol em solução aquosa para determinar a eficiência dos sistemas de tratamento para a despoluição de águas. Os resultados deste experimento foram obtidos determinando 90% de redução da concentração da solução-padrão de fenol, interpolando na isoterma o valor de P (porcentagem adsorvida de fenol em relação à massa de carvão ativado pulverizado em cada dosagem) para F= 10% (porcentagem de fenol remanescente), de acordo com as normas da ABNT (NBR 12074)⁵. A adsorção de fenol em carvão

ativado ocorre por interações dispersivas entre os elétrons π no anel aromático do adsorbato (fenol) e os elétrons π no carvão.

A Figura 1 ilustra este procedimento para amostras de carvão ativado com índice de iodo de $1041 \text{ mg de I}_2 \text{ g}^{-1}$ de amostra.

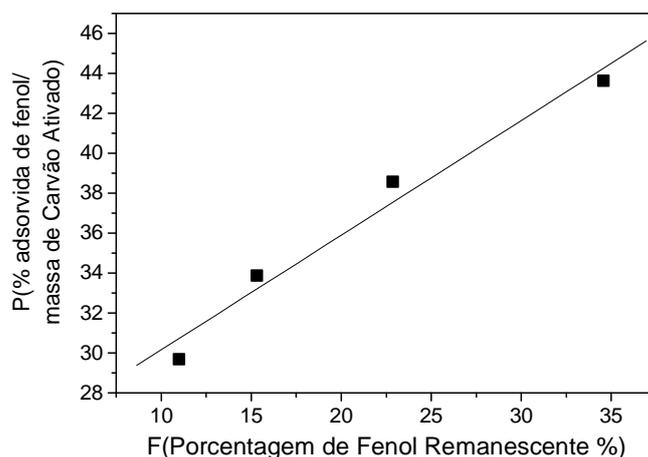


Figura 1. Isoterma de fenol adsorvido sobre o carvão ativado produzido com o agente ativador cloreto de zinco (índice de iodo= $1041 \text{ mg de I}_2 \text{ g}^{-1}$ amostra).

Nesse estudo, somente nas temperaturas mais elevadas (700°C - 900°C) é que os índices de fenol encontrados estão dentro dos valores citados na norma técnica NBR 11834 da ABNT⁷.

Número de Iodo- O número de iodo é um indicativo da área superficial do carvão ativado. Observa-se pelos dados da tabela 1 que ocorreu um aumento significativo do índice de iodo com o incremento da temperatura de carbonização do material.

A elevação da temperatura provoca expansão dos gases, expulsando-os do interior do carvão, o que vem determinar um menor teor de voláteis e um maior teor de carbono fixo no produto final. Com isto observa-se que temperaturas de carbonização mais baixas, de 300°C a 500°C , não proporcionam uma carbonização efetiva da matéria prima. Observa-se também que a temperatura de 600°C é suficiente para o desenvolvimento da estrutura porosa do carvão. A 700°C obtém-se valores próximos de número de iodo à temperaturas de 800°C - 900°C ; além disso, em temperaturas mais elevadas há um maior gasto energético.

ativado ocorre por interações dispersivas entre os elétrons π no anel aromático do adsorbato (fenol) e os elétrons π no carvão.

A Figura 1 ilustra este procedimento para amostras de carvão ativado com índice de iodo de $1041 \text{ mg de I}_2 \text{ g}^{-1}$ de amostra.

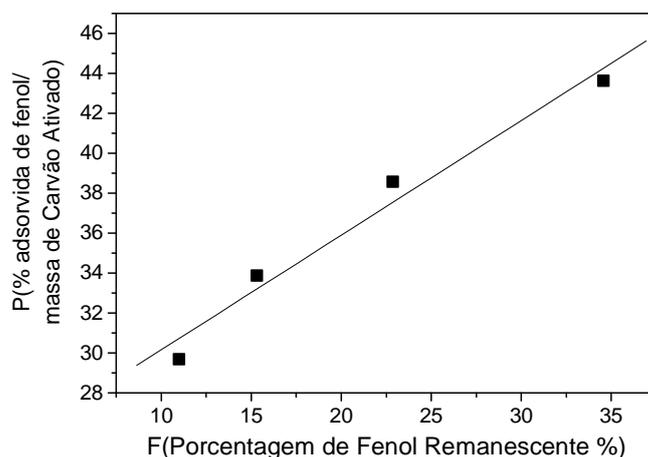


Figura 1. Isoterma de fenol adsorvido sobre o carvão ativado produzido com o agente ativador cloreto de zinco (índice de iodo= $1041 \text{ mg de I}_2 \text{ g}^{-1}$ amostra).

Nesse estudo, somente nas temperaturas mais elevadas (700°C - 900°C) é que os índices de fenol encontrados estão dentro dos valores citados na norma técnica NBR 11834 da ABNT⁷.

Número de Iodo- O número de iodo é um indicativo da área superficial do carvão ativado. Observa-se pelos dados da tabela 1 que ocorreu um aumento significativo do índice de iodo com o incremento da temperatura de carbonização do material.

A elevação da temperatura provoca expansão dos gases, expulsando-os do interior do carvão, o que vem determinar um menor teor de voláteis e um maior teor de carbono fixo no produto final. Com isto observa-se que temperaturas de carbonização mais baixas, de 300°C a 500°C , não proporcionam uma carbonização efetiva da matéria prima. Observa-se também que a temperatura de 600°C é suficiente para o desenvolvimento da estrutura porosa do carvão. A 700°C obtém-se valores próximos de número de iodo à temperaturas de 800°C - 900°C ; além disso, em temperaturas mais elevadas há um maior gasto energético.

Os melhores resultados foram obtidos com as temperaturas entre 600°C a 900°C, onde o índice de iodo situou-se entre 780 $\text{mgI}_2 \text{g}^{-1}$ a 1093 $\text{mgI}_2 \text{g}^{-1}$, seguindo as recomendações da ABNT, a qual recomenda número de iodo para carvões ativados superiores 600 mg de $\text{I}_2 \text{g}^{-1}$ (NBR 11834)⁷. No entanto, os valores de números de iodo obtidos na faixa de temperatura de 500°C-900°C são superiores aos índices de carvões ativados comercializados no Brasil⁷, cujos valores situam-se na faixa de 600-650 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

3.2 Determinação da Área Superficial e Análise de Porosidade

A Figura 2 representa o comportamento dos dados referentes as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio em função da pressão relativa para a amostra de carvão ativado com número de iodo de 988 $\text{mgI}_2 \text{g}^{-1}$, obtidos a partir do analisador Autosorb-1 (Quantachrome).

Os melhores resultados foram obtidos com as temperaturas entre 600°C a 900°C, onde o índice de iodo situou-se entre 780 $\text{mgI}_2 \text{g}^{-1}$ a 1093 $\text{mgI}_2 \text{g}^{-1}$, seguindo as recomendações da ABNT, a qual recomenda número de iodo para carvões ativados superiores 600 mg de $\text{I}_2 \text{g}^{-1}$ (NBR 11834)⁷. No entanto, os valores de números de iodo obtidos na faixa de temperatura de 500°C-900°C são superiores aos índices de carvões ativados comercializados no Brasil⁷, cujos valores situam-se na faixa de 600-650 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

3.2 Determinação da Área Superficial e Análise de Porosidade

A Figura 2 representa o comportamento dos dados referentes as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio em função da pressão relativa para a amostra de carvão ativado com número de iodo de 988 $\text{mgI}_2 \text{g}^{-1}$, obtidos a partir do analisador Autosorb-1 (Quantachrome).

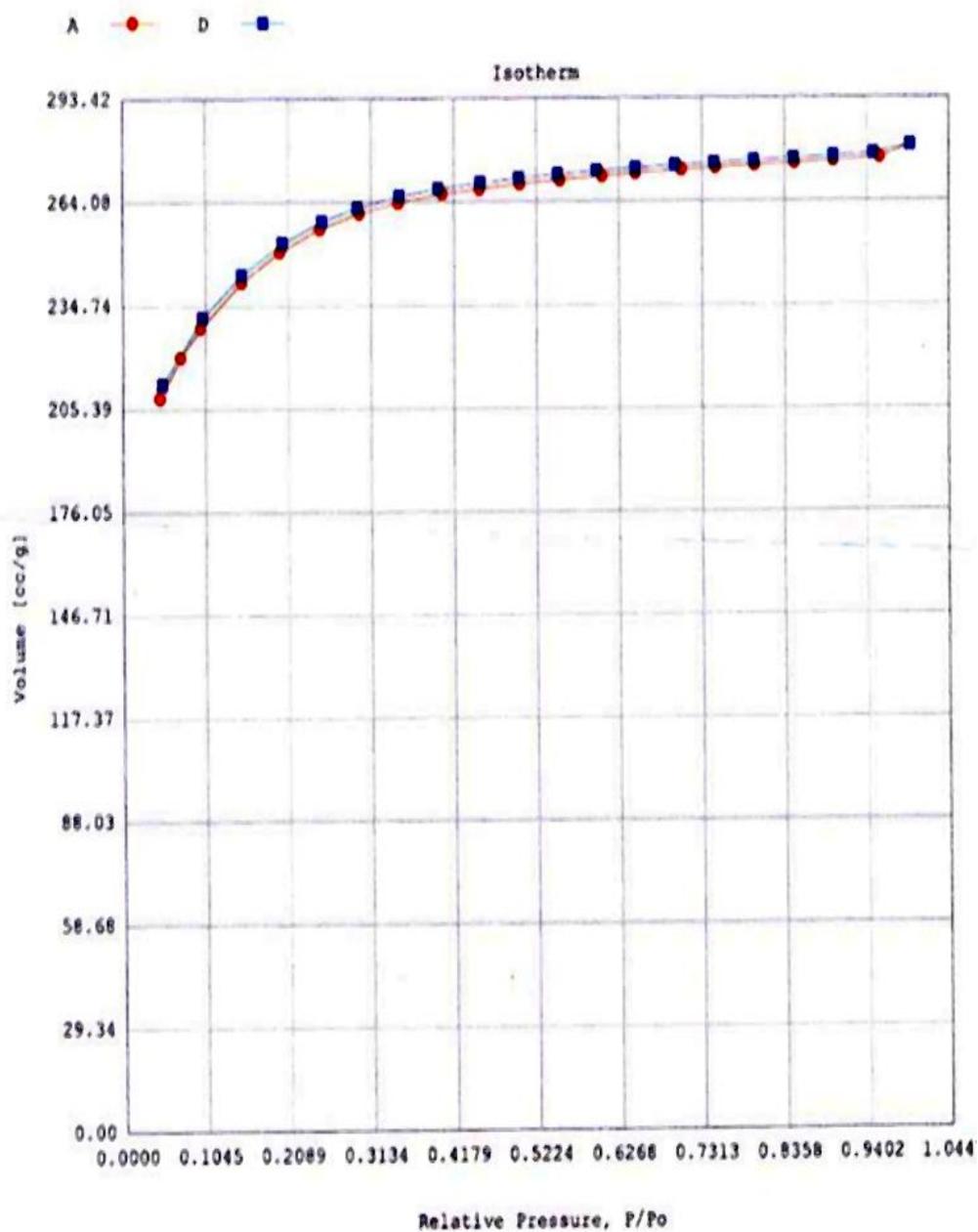


Figura 2. Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K para o carvão ativado obtido por processo químico; agente ativador ZnCl_2 a 6mol L^{-1} ; $T = 700^\circ\text{C}$ e número de Iodo = $988\text{mgI}_2\text{g}^{-1}$.

A Figura 3 apresenta o gráfico de linearização da isoterma de BET da Figura 2, obtido a partir do analisador Autosorb-1 (Quantachrome).

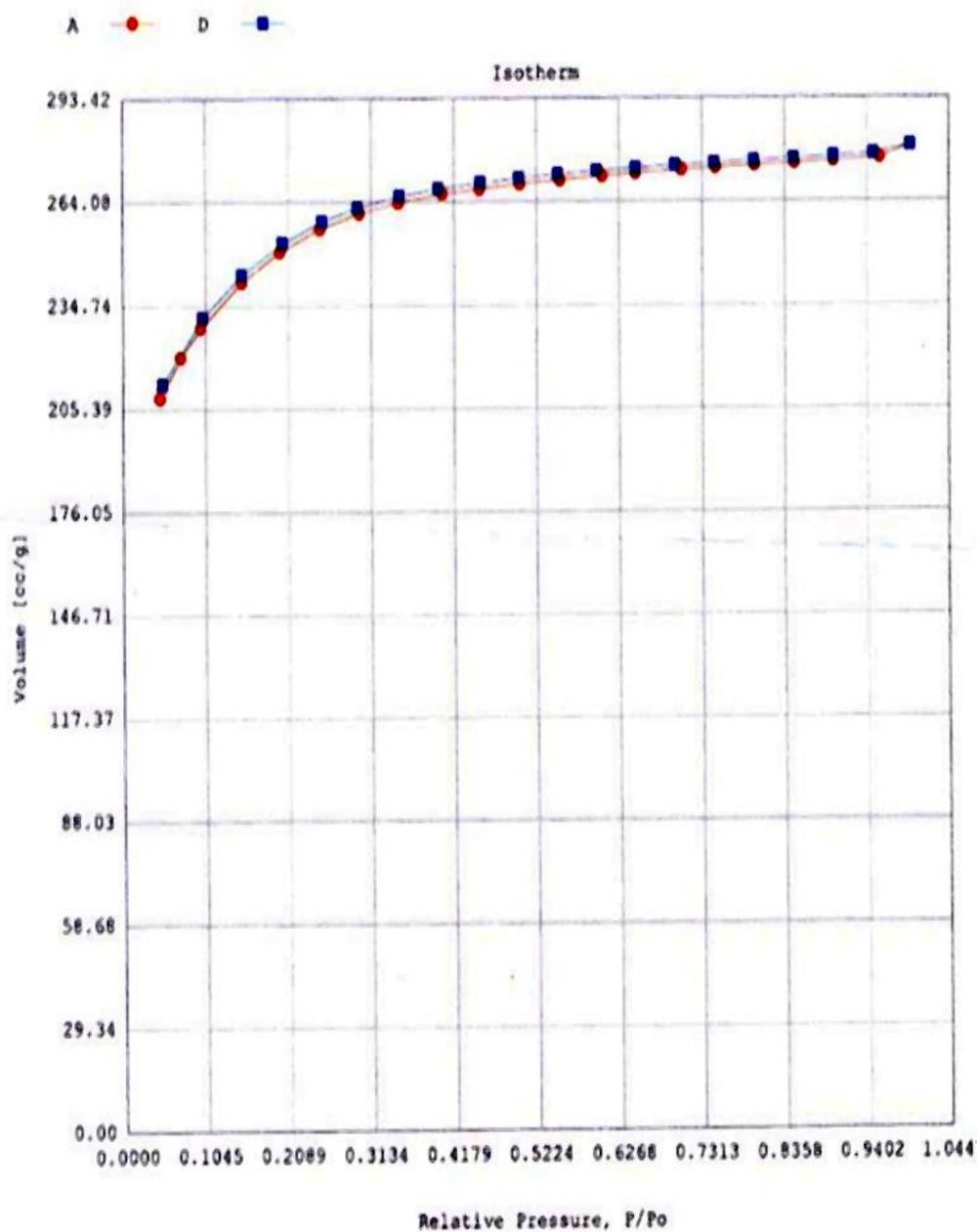


Figura 2. Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K para o carvão ativado obtido por processo químico; agente ativador ZnCl_2 a 6mol L^{-1} ; $T = 700^\circ\text{C}$ e número de Iodo = $988\text{mgI}_2\text{g}^{-1}$.

A Figura 3 apresenta o gráfico de linearização da isoterma de BET da Figura 2, obtido a partir do analisador Autosorb-1 (Quantachrome).

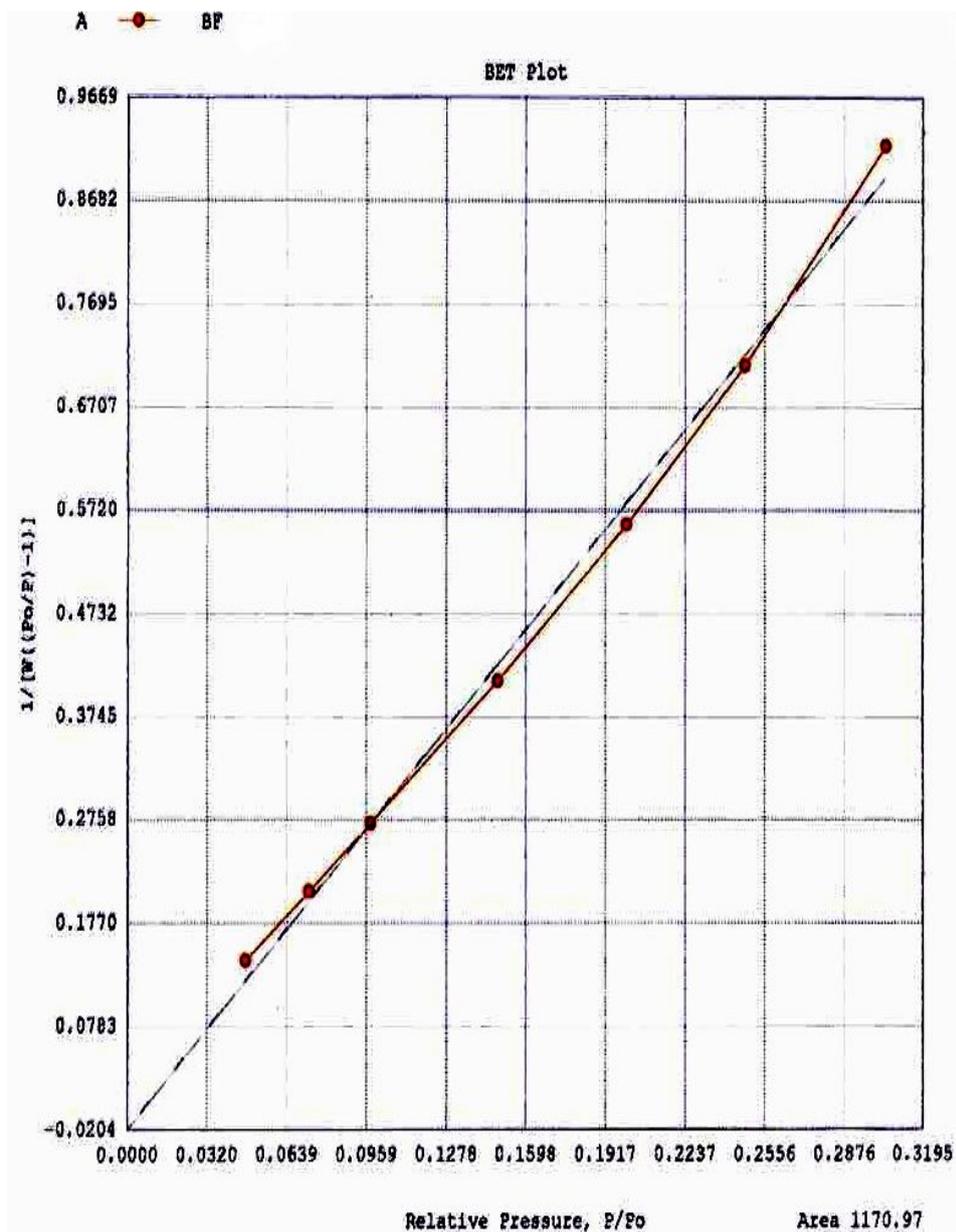


Figura 3. Gráfico de BET para o carvão ativado por processo químico, agente ativador ZnCl_2 a 6 mol L^{-1} ; $T = 700^\circ\text{C}$; número de iodo de $988 \text{ mgI}_2 \text{ g}^{-1}$.

A partir do gráfico da linearização da isoterma de BET (Figura 3), pode-se verificar que a amostra de carvão obtido com a ativação química com cloreto de zinco (índice de iodo de $988 \text{ mgI}_2 \text{ g}^{-1}$) apresentou área superficial de BET de $1170,97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (tabela 2), comprovando assim sua qualidade, pois de acordo com a norma técnica da ABNT, NBR 11834⁷, o carvão ativado pulverizado deve possuir área mínima de $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

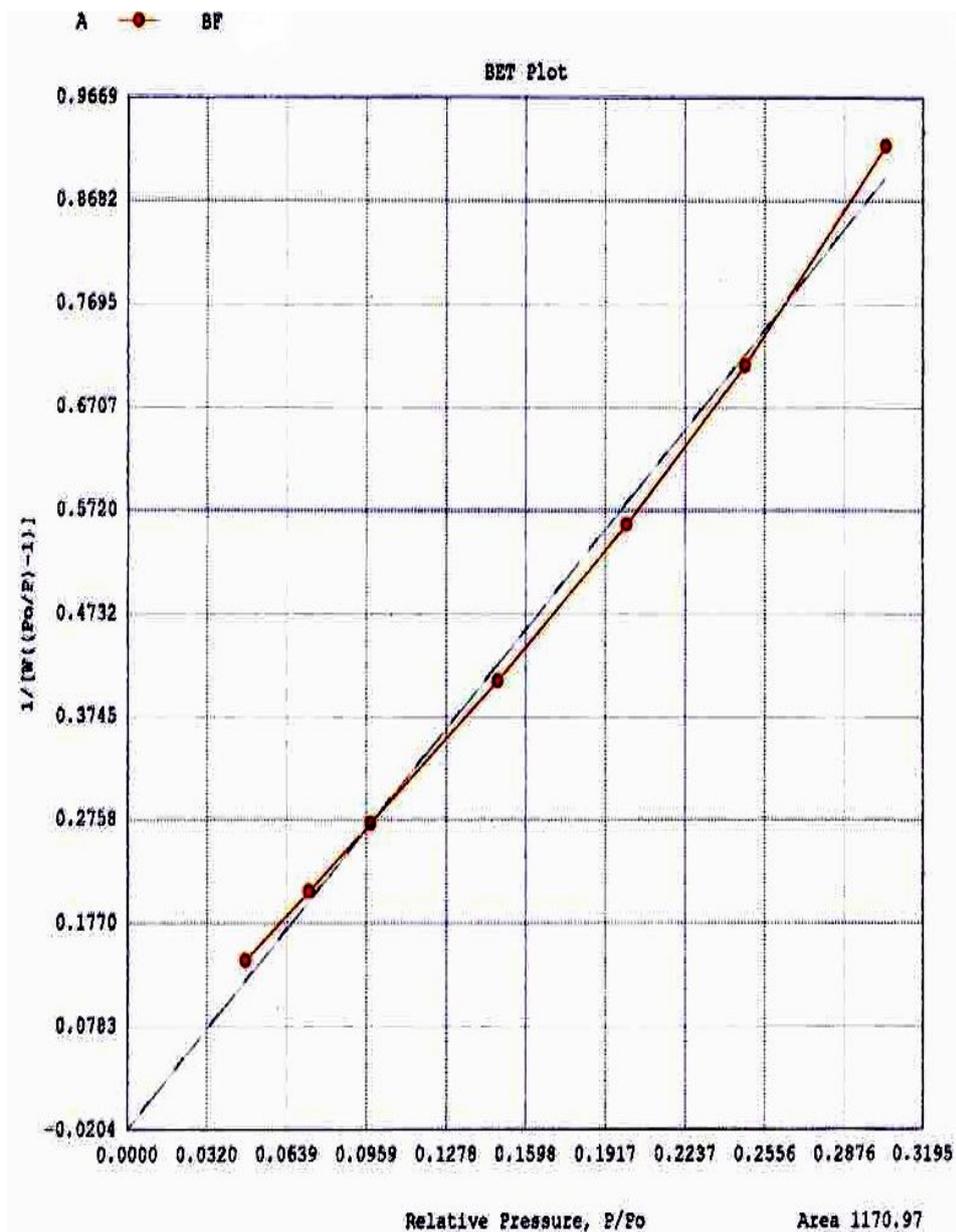


Figura 3. Gráfico de BET para o carvão ativado por processo químico, agente ativador ZnCl_2 a 6 mol L^{-1} ; $T = 700^\circ\text{C}$; número de iodo de $988 \text{ mgI}_2 \text{ g}^{-1}$.

A partir do gráfico da linearização da isoterma de BET (Figura 3), pode-se verificar que a amostra de carvão obtido com a ativação química com cloreto de zinco (índice de iodo de $988 \text{ mgI}_2 \text{ g}^{-1}$) apresentou área superficial de BET de $1170,97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (tabela 2), comprovando assim sua qualidade, pois de acordo com a norma técnica da ABNT, NBR 11834⁷, o carvão ativado pulverizado deve possuir área mínima de $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Tabela 2. Análise textural para a amostra de carvão ativado com área superficial de BET de 1170,97 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e para a amostra controle (não ativada).

Avaliação textural	Amostra não ativada	Amostra ativada
Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	35,09	1170,97
Área de microporos ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	47,20	1691,00
Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,017	0,600

Pelos dados pode-se constatar que o caroço de pêsego não ativado apresenta uma porosidade de 35 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e uma área e volume de microporos muito pequenos. Após a ativação química com ZnCl_2 e carbonização a 700 °C, com tempo de impregnação de 3 horas a 105 °C, o carvão apresentou área superficial de BET de 1170,97 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, área e volume de microporos de 1691,00 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 0,600 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente.

Com estes dados, comprova-se os efeitos da ativação sobre o precursor na produção de carvão ativado a partir de caroços de pêsegos, obtendo-se incrementos em relação a amostra não ativada de 3337%, 3583% e 3529%, para a área superficial BET, área de microporos e volume de microporos, respectivamente.

4 CONCLUSÕES

A temperatura de carbonização exerceu um efeito significativo sobre o índice de iodo, sendo que os menores valores foram encontrados na faixa de 300 °C-500 °C. Entre 700 °C-900 °C esses índices aumentaram significativamente obtendo-se valores entre 990-1100 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

A densidade aparente esteve dentro do estabelecido pela Norma (NBR 11834) em relação a todas temperaturas de estudo.

O rendimento do processo de carbonização/ativação decresce com o aumento da temperatura, nas faixa de 300 °C a 900 °C.

O índice de fenol manteve-se na faixa de 2,38-2,30 g L^{-1} para as amostras carbonizadas nas temperaturas entre 700 °C-900 °C, estando de acordo com a

Tabela 2. Análise textural para a amostra de carvão ativado com área superficial de BET de 1170,97 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e para a amostra controle (não ativada).

Avaliação textural	Amostra não ativada	Amostra ativada
Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	35,09	1170,97
Área de microporos ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	47,20	1691,00
Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,017	0,600

Pelos dados pode-se constatar que o caroço de pêsego não ativado apresenta uma porosidade de 35 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e uma área e volume de microporos muito pequenos. Após a ativação química com ZnCl_2 e carbonização a 700 °C, com tempo de impregnação de 3 horas a 105 °C, o carvão apresentou área superficial de BET de 1170,97 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, área e volume de microporos de 1691,00 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 0,600 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente.

Com estes dados, comprova-se os efeitos da ativação sobre o precursor na produção de carvão ativado a partir de caroços de pêsegos, obtendo-se incrementos em relação a amostra não ativada de 3337%, 3583% e 3529%, para a área superficial BET, área de microporos e volume de microporos, respectivamente.

4 CONCLUSÕES

A temperatura de carbonização exerceu um efeito significativo sobre o índice de iodo, sendo que os menores valores foram encontrados na faixa de 300 °C-500 °C. Entre 700 °C-900 °C esses índices aumentaram significativamente obtendo-se valores entre 990-1100 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

A densidade aparente esteve dentro do estabelecido pela Norma (NBR 11834) em relação a todas temperaturas de estudo.

O rendimento do processo de carbonização/ativação decresce com o aumento da temperatura, nas faixa de 300 °C a 900 °C.

O índice de fenol manteve-se na faixa de 2,38-2,30 g L^{-1} para as amostras carbonizadas nas temperaturas entre 700 °C-900 °C, estando de acordo com a

Norma NBR 11834 da ABNT. Nas demais temperaturas apresentaram valores superiores ao recomendado.

Os valores de área superficial de BET, área e volume de microporos, aumentaram com relação as amostras não ativadas, passando de 35,09 m² g⁻¹ para 1170,97 m² g⁻¹, 47,20 m² g⁻¹ para 1691,00 m² g⁻¹ e 0,017 cm³ g⁻¹ para 0,600 cm³ g⁻¹, respectivamente.

Caroços de pêssego podem ser utilizados como precursores de carvão ativado por apresentarem áreas superficiais de até 1170,97 m² g⁻¹, superiores aos 600 m² g⁻¹ encontrados nos carvões ativados comumente comercializados no Brasil, com a vantagem de agregar valor a este resíduo da agroindústria.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHEN, W. H.; ZHENG, J. Preparation of mesoporous carbon from commercial activated carbon with steam activation in the presence of cerium oxide. **Journal of Colloid on Interface Science**, v. 264, p. 467-473, 2003
2. OKADA, K.; YAMAMOTO, N. Porous properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. **Journal of Colloid on Interface Science**, v. 262, p. 179-193, 2003.
3. **NBR- 12076**. Associação Brasileira de Normas Técnicas- Método Brasileiro, AGO./1991.
4. **NBR- 12073**. Associação Brasileira de Normas Técnicas- Método Brasileiro, AGO./1991.
5. **NBR- 12074**. Associação Brasileira de Normas Técnicas- Método Brasileiro, AGO./1991.
6. **NBR- 12075**. Associação Brasileira de Normas Técnicas- Método Brasileiro, AGO./1991.
7. **NBR- 11834**. Associação Brasileira de Normas Técnicas- Método Brasileiro, AGO./1991.

Norma NBR 11834 da ABNT. Nas demais temperaturas apresentaram valores superiores ao recomendado.

Os valores de área superficial de BET, área e volume de microporos, aumentaram com relação as amostras não ativadas, passando de 35,09 m² g⁻¹ para 1170,97 m² g⁻¹, 47,20 m² g⁻¹ para 1691,00 m² g⁻¹ e 0,017 cm³ g⁻¹ para 0,600 cm³ g⁻¹, respectivamente.

Caroços de pêsego podem ser utilizados como precursores de carvão ativado por apresentarem áreas superficiais de até 1170,97 m² g⁻¹, superiores aos 600 m² g⁻¹ encontrados nos carvões ativados comumente comercializados no Brasil, com a vantagem de agregar valor a este resíduo da agroindústria.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHEN, W. H.; ZHENG, J. Preparation of mesoporous carbon from commercial activated carbon with steam activation in the presence of cerium oxide. **Journal of Colloid on Interface Science**, v. 264, p. 467-473, 2003
2. OKADA, K.; YAMAMOTO, N. Porous properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. **Journal of Colloid on Interface Science**, v. 262, p. 179-193, 2003.
3. **NBR- 12076**. Associação Brasileira de Normas Técnicas- Método Brasileiro, AGO./1991.
4. **NBR- 12073**. Associação Brasileira de Normas Técnicas- Método Brasileiro, AGO./1991.
5. **NBR- 12074**. Associação Brasileira de Normas Técnicas- Método Brasileiro, AGO./1991.
6. **NBR- 12075**. Associação Brasileira de Normas Técnicas- Método Brasileiro, AGO./1991.
7. **NBR- 11834**. Associação Brasileira de Normas Técnicas- Método Brasileiro, AGO./1991.

8. NARSRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J. Production of Micro and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. **Carbon**, v. 38, p. 1905-1915, 2000.
9. FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFÃO, J. J. M. Modification of the Surface Chemistry on Activated Carbons. **Carbon**, v. 37, p.1383, 1999.
10. CASTILLA, C. M.; RAMÓN, M. V. L.; MÁRIN, F. C. Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation. **Carbon**, v. 36, p. 1998, 2000.

8. NARSRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J. Production of Micro and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. **Carbon**, v. 38, p. 1905-1915, 2000.
9. FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFÃO, J. J. M. Modification of the Surface Chemistry on Activated Carbons. **Carbon**, v. 37, p.1383, 1999.
10. CASTILLA, C. M.; RAMÓN, M. V. L.; MÁRIN, F. C. Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation. **Carbon**, v. 36, p. 1998, 2000.

2º. ARTIGO

UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS NA REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES ORIUNDOS DA AGROINDUSTRIA ALIMENTAR

Miguel Pinto de Oliveira ¹, Rui Carlos Zambiasi ², Moacir Cardoso Elias ³, Lúgia Furlan ⁴

^{1,3}Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil.

²Departamento de Ciência dos Alimentos-Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil.

⁴Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil

RESUMO

O processo de parboilização do arroz em indústrias de beneficiamento de arroz gera um efluente que contém altas cargas de fósforo, o qual é responsável por problemas como a eutrofização, quando faz-se sua descarga em ambientes aquáticos. Os métodos atualmente utilizados para sua remoção envolvem a precipitação química, pela adição de sais, e simultânea ou posteriormente pelo tratamento biológico através de organismos acumuladores de fósforo. O objetivo deste trabalho foi de avaliar a eficiência do carvão ativado obtido a partir de caroços de pêsssegos na remoção de fósforo presente na água de encharcamento oriunda do processo de parboilização do arroz. O carvão ativado foi acondicionado entre camadas de areia em um filtro adaptado em recipientes PET. A eficiência deste processo na remoção de fósforo foi demonstrada pela relação entre as massas de fósforo na água de encharcamento e a existente na água pós-filtração. Obteve-se como resultado a retenção média de 49,12%, 62,33% e 88,37% do fósforo existente nas amostras com concentrações iniciais de 127,22 mg L⁻¹, 95,70 mg L⁻¹ e 55,90 mg L⁻¹, respectivamente.

Palavras-Chave: Efluentes, Arroz parboilizado, Carvão ativado, Fósforo.

2º. ARTIGO

UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS NA REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES ORIUNDOS DA AGROINDUSTRIA ALIMENTAR

Miguel Pinto de Oliveira ¹, Rui Carlos Zambiasi ², Moacir Cardoso Elias ³, Lúgia Furlan ⁴

^{1,3}Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil.

²Departamento de Ciência dos Alimentos-Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil.

⁴Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil

RESUMO

O processo de parboilização do arroz em indústrias de beneficiamento de arroz gera um efluente que contém altas cargas de fósforo, o qual é responsável por problemas como a eutrofização, quando faz-se sua descarga em ambientes aquáticos. Os métodos atualmente utilizados para sua remoção envolvem a precipitação química, pela adição de sais, e simultânea ou posteriormente pelo tratamento biológico através de organismos acumuladores de fósforo. O objetivo deste trabalho foi de avaliar a eficiência do carvão ativado obtido a partir de caroços de pêsssegos na remoção de fósforo presente na água de encharcamento oriunda do processo de parboilização do arroz. O carvão ativado foi acondicionado entre camadas de areia em um filtro adaptado em recipientes PET. A eficiência deste processo na remoção de fósforo foi demonstrada pela relação entre as massas de fósforo na água de encharcamento e a existente na água pós-filtração. Obteve-se como resultado a retenção média de 49,12%, 62,33% e 88,37% do fósforo existente nas amostras com concentrações iniciais de 127,22 mg L⁻¹, 95,70 mg L⁻¹ e 55,90 mg L⁻¹, respectivamente.

Palavras-Chave: Efluentes, Arroz parboilizado, Carvão ativado, Fósforo.

UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS NA REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES ORIUNDOS DA AGROINDUSTRIA ALIMENTAR

Miguel Pinto de Oliveira ¹, Rui Carlos Zambiasi ², Moacir Cardoso Elias ³, Lígia Furlan ⁴

^{1,3}Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil.

²Departamento de Ciência dos Alimentos-Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil.

⁴ Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil.

ABSTRACT

The rice parboilization process of the rice processing industry generates effluent that contains high phosphorus content, which is responsible for eutrophication when it is discharged in aquatic environments. The currently methods used for its removal involves the chemical precipitation by the addition of salts and simultaneously or posterior biological treatment through organisms that accumulate phosphorus. The objective of this work was to evaluate the phosphorus removal from the wastewater of the parboilization rice processing by the charcoal made from peach pits. The activated charcoal was conditioned between sand layers in filters made with PET containers. The efficiency of phosphorus removal by this process was demonstrated by the relation between the phosphorus mass in the wastewater and the phosphorus mass present in the water after-filtration. The results showed the average removal of 48,12, 62,33 e 88,37% of the existing phosphorus in the samples with initial concentrations of 127,22 mg L⁻¹, 95,70 mg L⁻¹ and 55,90 mg L⁻¹, respectively.

Keywords: Effluents, Parboilization rice processing, Activated carbon, Phosphorus.

UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS NA REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES ORIUNDOS DA AGROINDÚSTRIA ALIMENTAR

Miguel Pinto de Oliveira ¹, Rui Carlos Zambiasi ², Moacir Cardoso Elias ³, Lígia Furlan ⁴

^{1,3}Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil.

²Departamento de Ciência dos Alimentos-Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil.

⁴ Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil.

ABSTRACT

The rice parboilization process of the rice processing industry generates effluent that contains high phosphorus content, which is responsible for eutrophication when it is discharged in aquatic environments. The currently methods used for its removal involves the chemical precipitation by the addition of salts and simultaneously or posterior biological treatment through organisms that accumulate phosphorus. The objective of this work was to evaluate the phosphorus removal from the wastewater of the parboilization rice processing by the charcoal made from peach pits. The activated charcoal was conditioned between sand layers in filters made with PET containers. The efficiency of phosphorus removal by this process was demonstrated by the relation between the phosphorus mass in the wastewater and the phosphorus mass present in the water after-filtration. The results showed the average removal of 48,12, 62,33 e 88,37% of the existing phosphorus in the samples with initial concentrations of 127,22 mg L⁻¹, 95,70 mg L⁻¹ and 55,90 mg L⁻¹, respectively.

Keywords: Effluents, Parboilization rice processing, Activated carbon, Phosphorus.

1 INTRODUÇÃO

Aproximadamente metade do beneficiamento da produção nacional de arroz é realizada no RS, em sua quase totalidade na metade sul do Estado, destacando-se a cidade de Pelotas com a maior concentração de indústrias de beneficiamento¹.

O processo de parboilização do arroz gera um efluente que contém alta concentração de fósforo, que quando lançado em ambientes aquáticos é responsável por problemas como a eutrofização^{2,3}. Os métodos atualmente utilizados para sua remoção envolvem a precipitação química pela adição de sais e simultânea, ou posteriormente, tratamento biológico através de organismos acumuladores de fósforo⁴. Os processos em uso para a remoção do fósforo gera, por outro lado, grande quantidade de lodo, bem como necessitam grandes quantidades de reagentes químicos, o que onera o custo de sua utilização^{5,6}. Os efluentes oriundos do processo de parboilização do arroz apresentam concentrações de fósforo que variam de 40 mg L⁻¹ a 143 mg L⁻¹ (média de 100 mg L⁻¹)⁷. Ressalte-se que a Norma Técnica n^o. 01/89 da Secretaria da Saúde e Meio Ambiente do Rio Grande do Sul⁸ estabelece como limite para a emissão de fósforo para as indústrias de arroz parboilizado de apenas 1 mg L⁻¹.

O objetivo desse estudo foi de avaliar a eficiência na remoção de fósforo em água oriunda do encharcamento de arroz parboilizado através de filtros de carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo dos filtros com carvão ativado

Carvão ativado

O carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos foi proveniente do Laboratório de Resíduos Sólidos da UFPel. O carvão ativado apresenta uma área superficial de BET de 1170,97 m² g⁻¹, produzido por processo químico, tendo como agente ativador cloreto de zinco, carbonizado e ativado a 700°C.

Montagem dos filtros

Os filtros foram montados utilizando-se recipientes PET (poli tereftalato de etila) de capacidade de 500 mL, anexando na extremidade afunilada uma tela para

1 INTRODUÇÃO

Aproximadamente metade do beneficiamento da produção nacional de arroz é realizada no RS, em sua quase totalidade na metade sul do Estado, destacando-se a cidade de Pelotas com a maior concentração de indústrias de beneficiamento¹.

O processo de parboilização do arroz gera um efluente que contém alta concentração de fósforo, que quando lançado em ambientes aquáticos é responsável por problemas como a eutrofização^{2,3}. Os métodos atualmente utilizados para sua remoção envolvem a precipitação química pela adição de sais e simultânea, ou posteriormente, tratamento biológico através de organismos acumuladores de fósforo⁴. Os processos em uso para a remoção do fósforo gera, por outro lado, grande quantidade de lodo, bem como necessitam grandes quantidades de reagentes químicos, o que onera o custo de sua utilização^{5,6}. Os efluentes oriundos do processo de parboilização do arroz apresentam concentrações de fósforo que variam de 40 mg L⁻¹ a 143 mg L⁻¹ (média de 100 mg L⁻¹)⁷. Ressalte-se que a Norma Técnica n^o. 01/89 da Secretaria da Saúde e Meio Ambiente do Rio Grande do Sul⁸ estabelece como limite para a emissão de fósforo para as indústrias de arroz parboilizado de apenas 1 mg L⁻¹.

O objetivo desse estudo foi de avaliar a eficiência na remoção de fósforo em água oriunda do encharcamento de arroz parboilizado através de filtros de carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo dos filtros com carvão ativado

Carvão ativado

O carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos foi proveniente do Laboratório de Resíduos Sólidos da UFPel. O carvão ativado apresenta uma área superficial de BET de 1170,97 m² g⁻¹, produzido por processo químico, tendo como agente ativador cloreto de zinco, carbonizado e ativado a 700°C.

Montagem dos filtros

Os filtros foram montados utilizando-se recipientes PET (poli tereftalato de etila) de capacidade de 500 mL, anexando na extremidade afunilada uma tela para

fixar a primeira camada de material do filtro. Foram colocadas três camadas de materiais na montagem do filtro: duas camadas de areia (100g cada), previamente lavadas em ácido ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), a primeira com granulometria entre 0,250-1mm, a segunda com 1-2mm; e uma camada de carvão ativado (10g) intercalado entre as duas camadas de areia. As camadas, tanto de areia como a de carvão ativado, foram espalhadas uniformemente e compactadas.

2.2 Filtragem do Efluente

Em cada filtro passou-se 200 mL de amostras do efluente e de solução de KH_2PO_4 (100 mg L^{-1}), para fins de comparação. Cada amostra foi passada em quatro filtros de carvão ativado, sendo então coletadas para a determinação do conteúdo de fósforo.

2.3 Determinação do conteúdo de fósforo nas amostras

2.3.1 Preparação da curva analítica

A curva analítica para quantificar o fósforo foi realizada utilizando-se como padrão solução de KH_2PO_4 $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$. A quantidade de fósforo em cada amostra foi calculada de acordo com a equação 1, através da curva analítica obtida a partir da concentração de fósforo versus absorvância (Figura 1).

$$y = 0,3522x - 0,0001, \text{ onde } x = G \quad (\text{eq.1})$$

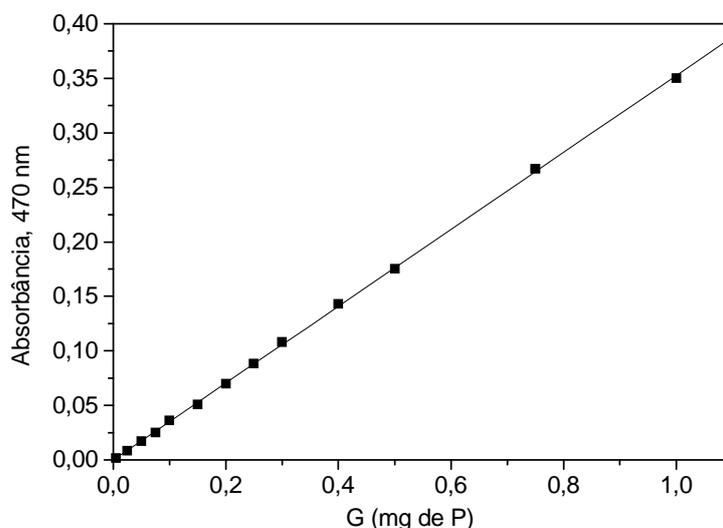


Figura 1. Curva analítica para o fósforo ($R^2 = 0,99989$), $\lambda = 470 \text{ nm}$.

fixar a primeira camada de material do filtro. Foram colocadas três camadas de materiais na montagem do filtro: duas camadas de areia (100g cada), previamente lavadas em ácido ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), a primeira com granulometria entre 0,250-1mm, a segunda com 1-2mm; e uma camada de carvão ativado (10g) intercalado entre as duas camadas de areia. As camadas, tanto de areia como a de carvão ativado, foram espalhadas uniformemente e compactadas.

2.2 Filtragem do Efluente

Em cada filtro passou-se 200 mL de amostras do efluente e de solução de KH_2PO_4 (100 mg L^{-1}), para fins de comparação. Cada amostra foi passada em quatro filtros de carvão ativado, sendo então coletadas para a determinação do conteúdo de fósforo.

2.3 Determinação do conteúdo de fósforo nas amostras

2.3.1 Preparação da curva analítica

A curva analítica para quantificar o fósforo foi realizada utilizando-se como padrão solução de KH_2PO_4 $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$. A quantidade de fósforo em cada amostra foi calculada de acordo com a equação 1, através da curva analítica obtida a partir da concentração de fósforo versus absorvância (Figura 1).

$$y = 0,3522x - 0,0001, \text{ onde } x = G \quad (\text{eq.1})$$

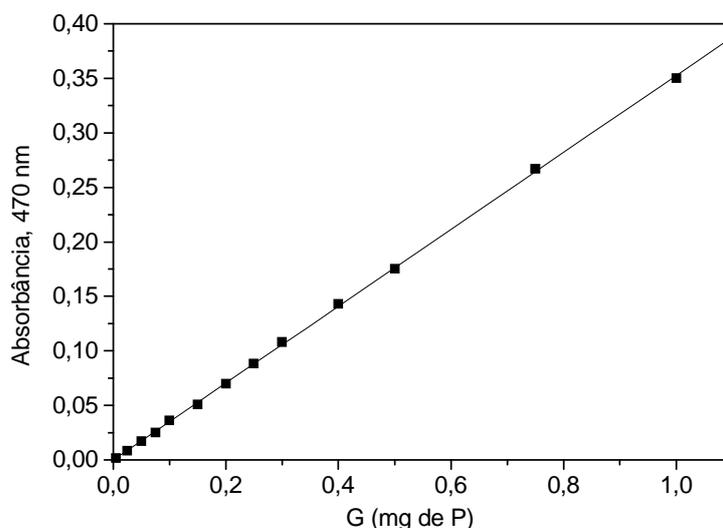


Figura 1. Curva analítica para o fósforo ($R^2 = 0,99989$), $\lambda = 470 \text{ nm}$.

2.3.2 Preparo da amostra

Digestão

Em balão digestor de 50 mL foram colocados 20 mL de amostra de efluente oriundo do processo de parboilização do arroz (obtidos do Laboratório de Grãos do DCTA/UFPel), 1 mL de H_2SO_4 concentrado e 5 mL de HNO_3 concentrado. Após a mistura, os balões foram transferidos para blocos digestores até ocorrer a redução do volume para cerca de 1 mL.

Neutralização

Após a digestão, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL, sendo adicionadas 3 gotas do indicador fenolftaleína. A neutralização das amostras foi realizada com solução de NaOH 6 mol L^{-1} , até o desenvolvimento da coloração rosa. Os frascos foram então completados para 100 mL com água destilada.

2.3.3 Quantificação do teor de fósforo nas amostras

O conteúdo de fósforo foi determinado nas amostras de efluentes, antes e após terem passado através do meio filtrante, em duplicata.

Em tubos de Nesller de 50 mL foram colocados volumes de 20 e 30 mL das amostras neutralizadas e 10 mL de solução de metavanadato de amônio e mobilidato de amônio (20:1), relação (m/m). Os frascos foram completados para 50 mL com água destilada, e deixados em repouso por 10 minutos.

As leituras da absorbância foram realizadas em espectrofotômetro UV-vísivel, modelo 700 plus marca FEMTO, a 470 nm, tanto para as amostras de efluente quanto para a solução de 100 mg L^{-1} de KH_2PO_4 .

2.3.2 Preparo da amostra

Digestão

Em balão digestor de 50 mL foram colocados 20 mL de amostra de efluente oriundo do processo de parboilização do arroz (obtidos do Laboratório de Grãos do DCTA/UFPel), 1 mL de H_2SO_4 concentrado e 5 mL de HNO_3 concentrado. Após a mistura, os balões foram transferidos para blocos digestores até ocorrer a redução do volume para cerca de 1 mL.

Neutralização

Após a digestão, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL, sendo adicionadas 3 gotas do indicador fenolftaleína. A neutralização das amostras foi realizada com solução de NaOH 6 mol L^{-1} , até o desenvolvimento da coloração rosa. Os frascos foram então completados para 100 mL com água destilada.

2.3.3 Quantificação do teor de fósforo nas amostras

O conteúdo de fósforo foi determinado nas amostras de efluentes, antes e após terem passado através do meio filtrante, em duplicata.

Em tubos de Nesller de 50 mL foram colocados volumes de 20 e 30 mL das amostras neutralizadas e 10 mL de solução de metavanadato de amônio e mobilidato de amônio (20:1), relação (m/m). Os frascos foram completados para 50 mL com água destilada, e deixados em repouso por 10 minutos.

As leituras da absorbância foram realizadas em espectrofotômetro UV-vísivel, modelo 700 plus marca FEMTO, a 470 nm, tanto para as amostras de efluente quanto para a solução de 100 mg L^{-1} de KH_2PO_4 .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão os dados referentes a retenção de fósforo pelos filtros contendo carvão ativado obtidos a partir de caroços de pêssigo, em amostras de efluentes oriundos do processo parboilização do arroz.

A concentração de fósforo nas amostras foi calculada de acordo com a equação 2 :

$$C_p = (D \cdot G \cdot 10^3) / F \quad (\text{eq.2})$$

onde:

C_p = concentração de fósforo na amostra em mg L^{-1} ;

D = fator de diluição das amostras (5x);

G = concentração de fósforo obtida através da curva analítica (mg L^{-1} em 50 mL de volume final) (eq.1);

F = volume (mL) da alíquota da amostra utilizada na análise.

Tabela 1. Porcentual de fósforo em amostras de efluentes oriundos do processo de parboilização de arroz.

Amostras	Alíquota (mL)	C_p Média (mg L^{-1})	Fósforo pós filtragem (mg L^{-1})	Fósforo Final (%m/m)	Fósforo retido (%m/m)
1	20	127,22	66,00	51,88	49,12
1	30				
2	20	95,70	36,05	37,67	62,33
2	30				
3	20	55,90	6,50	11,63	88,37
3	30				

Todos experimentos foram realizados em duplicata e em dois volumes de alíquotas para análise (20 e 30 mL);

C_p = Concentração inicial de fósforo na amostra de efluente (mg L^{-1}).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão os dados referentes a retenção de fósforo pelos filtros contendo carvão ativado obtidos a partir de caroços de pêssigo, em amostras de efluentes oriundos do processo parboilização do arroz.

A concentração de fósforo nas amostras foi calculada de acordo com a equação 2 :

$$C_p = (D \cdot G \cdot 10^3) / F \quad (\text{eq.2})$$

onde:

C_p = concentração de fósforo na amostra em mg L^{-1} ;

D= fator de diluição das amostras (5x);

G= concentração de fósforo obtida através da curva analítica (mg L^{-1} em 50 mL de volume final) (eq.1);

F= volume (mL) da alíquota da amostra utilizada na análise.

Tabela 1. Porcentual de fósforo em amostras de efluentes oriundos do processo de parboilização de arroz.

Amostras	Alíquota (mL)	C_p Média (mg L^{-1})	Fósforo pós filtragem (mg L^{-1})	Fósforo Final (%m/m)	Fósforo retido (%m/m)
1	20	127,22	66,00	51,88	49,12
1	30				
2	20	95,70	36,05	37,67	62,33
2	30				
3	20	55,90	6,50	11,63	88,37
3	30				

Todos experimentos foram realizados em duplicata e em dois volumes de alíquotas para análise (20 e 30 mL);

C_p = Concentração inicial de fósforo na amostra de efluente (mg L^{-1}).

Observa-se que as amostras de efluente oriundo do processo de parboilização de arroz, antes da passagem pelos filtros de areia e carvão ativado, apresentavam teor de fósforo (C_p) entre 55,90 a 127,22 mg L⁻¹.

A amostra de efluente oriundo do processo de parboilização de arroz que apresentava o maior teor de fósforo (amostra 1), após sua passagem pelos quatro filtros de carvão ativado apresentou um conteúdo médio de fósforo no efluente de 66,00 mg L⁻¹. A amostra com teor intermediário de fósforo (amostra 2), após passagem pelos filtros apresentou um conteúdo de fósforo no efluente de 36,05 mg L⁻¹. A amostra com o menor conteúdo inicial de fósforo (amostra 3), apresentou teor de fósforo no efluente de 6,50 mg L⁻¹.

Com isto observa-se que um percentual de fósforo de 51,88% (m/m) permaneceu na amostra 1; 37,67% (m/m) na amostra 2; e 11,63% (m/m) na amostra 3; o que corresponde a uma capacidade de retenção de 49,12% (m/m), 62,33% (m/m) e 88,37% (m/m), respectivamente, para as amostras 1, 2 e 3.

Assim, observou-se um aumento na capacidade de retenção de fósforo pelos filtros com carvão ativado obtidos a partir de caroços de pêssegos, a medida que a concentração inicial de fósforo nos efluentes reduziu. Com isto supõe-se que ocorreu uma saturação do meio filtrante a medida que aumentou a concentração de fósforo nas amostras, devido ao preenchimento dos microporos do carvão ativado. No entanto, salienta-se que o método de precipitação química associado ao tratamento biológico retêm, em média, apenas 15% do fósforo contido no efluente de arroz parboilizado⁴.

A amostra de solução de 100 mg L⁻¹ de KH₂PO₄ após o procedimento de filtragem apresentou uma capacidade média de retenção de fósforo de 58 mg L⁻¹, não ocorrendo variação significativa nos resultados médios obtidos nas amostras de efluentes de arroz parboilizado (60 mg L⁻¹).

4 CONCLUSÕES

Dez (10) gramas de carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos retêm em média 60 mg L⁻¹ de fósforo contido no efluente oriundo do processo de parboilização do arroz, comprovando assim a capacidade do carvão ativado como

Observa-se que as amostras de efluente oriundo do processo de parboilização de arroz, antes da passagem pelos filtros de areia e carvão ativado, apresentavam teor de fósforo (C_p) entre 55,90 a 127,22 mg L⁻¹.

A amostra de efluente oriundo do processo de parboilização de arroz que apresentava o maior teor de fósforo (amostra 1), após sua passagem pelos quatro filtros de carvão ativado apresentou um conteúdo médio de fósforo no efluente de 66,00 mg L⁻¹. A amostra com teor intermediário de fósforo (amostra 2), após passagem pelos filtros apresentou um conteúdo de fósforo no efluente de 36,05 mg L⁻¹. A amostra com o menor conteúdo inicial de fósforo (amostra 3), apresentou teor de fósforo no efluente de 6,50 mg L⁻¹.

Com isto observa-se que um percentual de fósforo de 51,88% (m/m) permaneceu na amostra 1; 37,67% (m/m) na amostra 2; e 11,63% (m/m) na amostra 3; o que corresponde a uma capacidade de retenção de 49,12% (m/m), 62,33% (m/m) e 88,37% (m/m), respectivamente, para as amostras 1, 2 e 3.

Assim, observou-se um aumento na capacidade de retenção de fósforo pelos filtros com carvão ativado obtidos a partir de caroços de pêssegos, a medida que a concentração inicial de fósforo nos efluentes reduziu. Com isto supõe-se que ocorreu uma saturação do meio filtrante a medida que aumentou a concentração de fósforo nas amostras, devido ao preenchimento dos microporos do carvão ativado. No entanto, salienta-se que o método de precipitação química associado ao tratamento biológico retêm, em média, apenas 15% do fósforo contido no efluente de arroz parboilizado⁴.

A amostra de solução de 100 mg L⁻¹ de KH₂PO₄ após o procedimento de filtragem apresentou uma capacidade média de retenção de fósforo de 58 mg L⁻¹, não ocorrendo variação significativa nos resultados médios obtidos nas amostras de efluentes de arroz parboilizado (60 mg L⁻¹).

4 CONCLUSÕES

Dez (10) gramas de carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos retêm em média 60 mg L⁻¹ de fósforo contido no efluente oriundo do processo de parboilização do arroz, comprovando assim a capacidade do carvão ativado como

efetivo adsorvente de fósforo contido no efluente de indústrias processadoras de alimentos.

O carvão ativado de caroços de pêssego mostrou ser mais eficiente na remoção de fósforo que as metodologias utilizadas atualmente, precipitação química e tratamento biológico, pelos quais se remove apenas 15% do fósforo presente.

Para o tratamento de efluentes com baixo teor de fósforo, quantidades inferiores a 60 mg L⁻¹, o carvão ativado tem condições de reter praticamente todo o fósforo contido no efluente.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KAYSER, V. H.; RUCATTI, E. G.; OLIVEIRA, C. F. Beneficiamento do Arroz no Rio Grande do Sul em 2004. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO ARROZ IRRIGADO, IV, 2005, Santa Maria. **Anais**. Santa Maria: ORIUM, 2005.p.423-426.
2. KOETZ, P. R.; FARIA, O. L. V.; NUNES, W. A., NEVES, S. K. Full scale experience with anaerobic (UASB) - Aerobic treatment of parboiled rice wastewater. In: TALLER Y SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE DIGESTIONS ANAEROBIA, VII, 2005, Punta del Este. **Proceedings..** Punta del Este: IWA, 2005.p.489-492.
3. KOETZ, P. R.; FARIA, O. L. V. Remoção de Fósforo de Efluentes da Parboilização de Arroz por Absorção Biológica Estimulada em RBS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANIRÁRIA E AMBIENTAL, 23º, 2005, Campo Grande. **Anais**. Campo Grande: ABES, 2005, p.423-426, ref.II-54, 1 CR-ROM.
4. FARIA, O. L. V. **Remoção de fósforo de efluentes da parboilização de arroz por absorção biológica estimulada em reator em batelada sequencial (rbs) associada à precipitação química**. Pelotas 2006. Tese de Doutorado.
5. BAUMGARTEN, M. G. Z.; POZZA, S. A. **Qualidade de águas**: Descrição de parâmetros químicos referidos na legislação ambiental. Rio Grande: FURG, 2001, 166p. ISBN 85-85042-70-2.
6. REDDY, M. **Biological and Chemical Systems for Nutrient Removal: A Special Publication**. Alexandria: WEF, 1998, 399p. ISBN 1-57278-123-8.
7. SANTOS, M. S. **Pós- Tratamento Físico-Químico e Biológico de Efluentes da Parboilização do Arroz Tratados em Reator UASB**. 2003. 46F. Dissertação

efetivo adsorvente de fósforo contido no efluente de indústrias processadoras de alimentos.

O carvão ativado de caroços de pêssego mostrou ser mais eficiente na remoção de fósforo que as metodologias utilizadas atualmente, precipitação química e tratamento biológico, pelos quais se remove apenas 15% do fósforo presente.

Para o tratamento de efluentes com baixo teor de fósforo, quantidades inferiores a 60 mg L⁻¹, o carvão ativado tem condições de reter praticamente todo o fósforo contido no efluente.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KAYSER, V. H.; RUCATTI, E. G.; OLIVEIRA, C. F. Beneficiamento do Arroz no Rio Grande do Sul em 2004. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO ARROZ IRRIGADO, IV, 2005, Santa Maria. **Anais**. Santa Maria: ORIUM, 2005.p.423-426.
2. KOETZ, P. R.; FARIA, O. L. V.; NUNES, W. A., NEVES, S. K. Full scale experience with anaerobic (UASB) - Aerobic treatment of parboiled rice wastewater. In: TALLER Y SIMPOSIO LATINOAMERICANO SOBRE DIGESTIONS ANAEROBIA, VII, 2005, Punta del Este. **Proceedings..** Punta del Este: IWA, 2005.p.489-492.
3. KOETZ, P. R.; FARIA, O. L. V. Remoção de Fósforo de Efluentes da Parboilização de Arroz por Absorção Biológica Estimulada em RBS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANIRÁRIA E AMBIENTAL, 23º, 2005, Campo Grande. **Anais**. Campo Grande: ABES, 2005, p.423-426, ref.II-54, 1 CR-ROM.
4. FARIA, O. L. V. **Remoção de fósforo de efluentes da parboilização de arroz por absorção biológica estimulada em reator em batelada sequencial (rbs) associada à precipitação química**. Pelotas 2006. Tese de Doutorado.
5. BAUMGARTEN, M. G. Z.; POZZA, S. A. **Qualidade de águas**: Descrição de parâmetros químicos referidos na legislação ambiental. Rio Grande: FURG, 2001, 166p. ISBN 85-85042-70-2.
6. REDDY, M. **Biological and Chemical Systems for Nutrient Removal: A Special Publication**. Alexandria: WEF, 1998, 399p. ISBN 1-57278-123-8.
7. SANTOS, M. S. **Pós- Tratamento Físico-Químico e Biológico de Efluentes da Parboilização do Arroz Tratados em Reator UASB**. 2003. 46F. Dissertação

(Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial)-DCTA, FAEM; Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2003.

8. RIO GRANDE DO SUL (Estado). **Norma Técnica SSMA nº. 01/89**, Critérios e padrões de efluentes lançados nos corpos aquáticos interiores do estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial do Estado. Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente. Porto Alegre, RS, 29 de março de 1989.

9. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th. Washington: Public Health Assoc., 1998. ISBN 0-87553-235-7.

(Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial)-DCTA, FAEM; Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2003.

8. RIO GRANDE DO SUL (Estado). **Norma Técnica SSMA nº. 01/89**, Critérios e padrões de efluentes lançados nos corpos aquáticos interiores do estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial do Estado. Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente. Porto Alegre, RS, 29 de março de 1989.

9. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th. Washington: Public Health Assoc., 1998. ISBN 0-87553-235-7.

3º. ARTIGO

CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO PELO CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS

Miguel Pinto de Oliveira ¹, Rui Carlos Zambiasi ², Lúgia Furlan³

¹Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

²Departamento Ciência dos Alimentos- Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

³ Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas- Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil

RESUMO

O processo de adsorção é um importante campo de estudo para tratamento de efluentes. A presente investigação descreve a capacidade de adsorção do azul de metileno, um corante catiônico, pelo carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos, com área superficial de BET de 1170,99 mg² g⁻¹, obtido por processo químico, utilizando como agente ativador o ZnCl₂ na concentração de 6 mol L⁻¹. Os parâmetros de adsorção foram obtidos pelas isotermas de Langmuir, através do método de regressão linear. A capacidade máxima de adsorção obtida para o corante azul de metileno pelo carvão ativado foi de 106 mg g⁻¹.

Palavras Chave: Carvão ativado, Adsorção, Caroços de pêssego, Azul de metileno.

3º. ARTIGO

CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO PELO CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS

Miguel Pinto de Oliveira ¹, Rui Carlos Zambiasi ², Lúgia Furlan³

¹Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

²Departamento Ciência dos Alimentos- Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

³ Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas- Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil

RESUMO

O processo de adsorção é um importante campo de estudo para tratamento de efluentes. A presente investigação descreve a capacidade de adsorção do azul de metileno, um corante catiônico, pelo carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos, com área superficial de BET de 1170,99 mg² g⁻¹, obtido por processo químico, utilizando como agente ativador o ZnCl₂ na concentração de 6 mol L⁻¹. Os parâmetros de adsorção foram obtidos pelas isotermas de Langmuir, através do método de regressão linear. A capacidade máxima de adsorção obtida para o corante azul de metileno pelo carvão ativado foi de 106 mg g⁻¹.

Palavras Chave: Carvão ativado, Adsorção, Caroços de pêssego, Azul de metileno.

CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO PELO CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS

Miguel Pinto de Oliveira ¹, Rui Carlos Zambiasi ², Lígia Furlan ³

¹Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

²Departamento de Ciência dos Alimentos- Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

³ Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas- Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil

ABSTRACT

The adsorption process is an important field of wastewater studies. The present investigation describes the methylene blue adsorption, a cationic organic dye, by activated carbon produced from peach pits, with a BET surface area of $1170,99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, obtained by chemistry process, using as active agent ZnCl_2 at 6 mol L^{-1} . The adsorption parameters were determined by the Langmuir isotherms utilizing a linear regression method. The maximum adsorption capacity of methylene blue by the activated carbon was 106 mg g^{-1} .

Keywords: Activated Carbon, Peach pits, Adsorption, Methylene blue.

CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO PELO CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE CAROÇOS DE PÊSSEGOS

Miguel Pinto de Oliveira ¹, Rui Carlos Zambiasi ², Lígia Furlan ³

¹Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

²Departamento de Ciência dos Alimentos- Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

³ Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas- Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil

ABSTRACT

The adsorption process is an important field of wastewater studies. The present investigation describes the methylene blue adsorption, a cationic organic dye, by activated carbon produced from peach pits, with a BET surface area of $1170,99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, obtained by chemistry process, using as active agent ZnCl_2 at 6 mol L^{-1} . The adsorption parameters were determined by the Langmuir isotherms utilizing a linear regression method. The maximum adsorption capacity of methylene blue by the activated carbon was 106 mg g^{-1} .

Keywords: Activated Carbon, Peach pits, Adsorption, Methylene blue.

1. INTRODUÇÃO

Embora exista uma crescente preocupação em relação a contaminação ambiental, as agressões ao meio ambiente continuam acontecendo, principalmente porque grande parte dos processos produtivos são intrinsecamente poluentes.

Muitos estudos, objetivando desenvolver tecnologias para minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, têm sido realizados. Infelizmente, a aplicabilidade deste tipo de sistemas está subordinada ao desenvolvimento de processos modificados e ao estabelecimento de sistemas de reciclagem de efluentes, atividades que implicam tecnologias nem sempre universalmente disponíveis. Por isso, o estudo de novas alternativas para o tratamento e a remediação dos inúmeros efluentes industriais atualmente produzidos, continuam sendo uma das principais armas de combate à contaminação antropogênica.

Um dos problemas ambientais agravantes deve-se a contaminação de rios, lagos e bacias por corantes, e sem dúvida, o desenvolvimento de tecnologias capazes de realizar sua remoção é de fundamental importância. A concentração de corantes pode ser bem inferiores que 1 ppm, isto é, muito menor do que muitos reagentes químicos lançados em águas naturais, mas mesmo assim são facilmente detectáveis. Estima-se que cerca de 15% da produção total de corantes produzidos no planeta é desperdiçada nos processos de síntese, sendo estes rejeitos lançados em águas naturais, na maioria das vezes, sem o devido tratamento prévio. Isto corresponde a uma perda de aproximadamente 128 toneladas/dia que são lançados ao meio ambiente em todo o planeta¹.

Nos últimos anos, muitas pesquisas têm sido realizadas tendo em vista a busca de novos materiais e métodos alternativos para reduzir estes descartes no meio ambiente, como os processos de adsorção, floculação, oxidação química, fotodegradação e biodegradação²⁻⁴.

O carvão ativo é um adsorvente universal, bastante difundido, com usos destacados como no refino do açúcar, no tratamento de águas, na clarificação de produtos, em fábricas de bebidas (sucos, refrigerantes, vinícolas, cervejas), na purificação de ar, em tratamentos medicinais, no tratamento de efluentes industriais, além de aplicações analíticas em laboratórios^{5,6}.

1. INTRODUÇÃO

Embora exista uma crescente preocupação em relação a contaminação ambiental, as agressões ao meio ambiente continuam acontecendo, principalmente porque grande parte dos processos produtivos são intrinsecamente poluentes.

Muitos estudos, objetivando desenvolver tecnologias para minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, têm sido realizados. Infelizmente, a aplicabilidade deste tipo de sistemas está subordinada ao desenvolvimento de processos modificados e ao estabelecimento de sistemas de reciclagem de efluentes, atividades que implicam tecnologias nem sempre universalmente disponíveis. Por isso, o estudo de novas alternativas para o tratamento e a remediação dos inúmeros efluentes industriais atualmente produzidos, continuam sendo uma das principais armas de combate à contaminação antropogênica.

Um dos problemas ambientais agravantes deve-se a contaminação de rios, lagos e bacias por corantes, e sem dúvida, o desenvolvimento de tecnologias capazes de realizar sua remoção é de fundamental importância. A concentração de corantes pode ser bem inferiores que 1 ppm, isto é, muito menor do que muitos reagentes químicos lançados em águas naturais, mas mesmo assim são facilmente detectáveis. Estima-se que cerca de 15% da produção total de corantes produzidos no planeta é desperdiçada nos processos de síntese, sendo estes rejeitos lançados em águas naturais, na maioria das vezes, sem o devido tratamento prévio. Isto corresponde a uma perda de aproximadamente 128 toneladas/dia que são lançados ao meio ambiente em todo o planeta¹.

Nos últimos anos, muitas pesquisas têm sido realizadas tendo em vista a busca de novos materiais e métodos alternativos para reduzir estes descartes no meio ambiente, como os processos de adsorção, floculação, oxidação química, fotodegradação e biodegradação²⁻⁴.

O carvão ativo é um adsorvente universal, bastante difundido, com usos destacados como no refino do açúcar, no tratamento de águas, na clarificação de produtos, em fábricas de bebidas (sucos, refrigerantes, vinícolas, cervejas), na purificação de ar, em tratamentos medicinais, no tratamento de efluentes industriais, além de aplicações analíticas em laboratórios^{5,6}.

O azul de metileno é um corante orgânico catiônico muito utilizado como traçador de águas contaminadas, desinfetante e anti-séptico¹.

O estudo de adsorção de corantes é uma área importante para o entendimento de processos, principalmente na remoção de cor de efluentes líquidos. O conhecimento do equilíbrio de adsorção constitui a etapa inicial nas investigações do uso de um adsorvente em um processo de separação. As isotermas são úteis para descrever a capacidade de adsorção, selecionar o adsorvente mais adequado, bem como para estabelecer as quantidades requeridas numa determinada aplicação^{7,8}.

No presente trabalho estudou-se a adsorção do corante catiônico azul de metileno pelo carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos, com a finalidade de determinar a capacidade máxima de adsorção a partir de soluções aquosas contendo corante.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Carvão ativado

O carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos, foi proveniente do Laboratório de Resíduos Sólidos da UFPel. O carvão ativado apresenta uma área superficial de BET de $1170,97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, produzido por processo químico, tendo como agente ativador cloreto de zinco, carbonizado e ativado a 700°C .

2.2 Corante

Para o estudo da capacidade de adsorção do carvão ativado foi utilizado o corante azul de metileno (Figura 1), classificado como C.I 52015 pelo Colour Index⁹, adquirido da Sigma Chemical Company. Consiste em um composto aromático heterocíclico, solúvel em água, apresenta fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}$, massa molar de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ e possui λ máximo de absorção em 665 nm .

O azul de metileno é um corante orgânico catiônico muito utilizado como traçador de águas contaminadas, desinfetante e anti-séptico¹.

O estudo de adsorção de corantes é uma área importante para o entendimento de processos, principalmente na remoção de cor de efluentes líquidos. O conhecimento do equilíbrio de adsorção constitui a etapa inicial nas investigações do uso de um adsorvente em um processo de separação. As isotermas são úteis para descrever a capacidade de adsorção, selecionar o adsorvente mais adequado, bem como para estabelecer as quantidades requeridas numa determinada aplicação^{7,8}.

No presente trabalho estudou-se a adsorção do corante catiônico azul de metileno pelo carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos, com a finalidade de determinar a capacidade máxima de adsorção a partir de soluções aquosas contendo corante.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Carvão ativado

O carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos, foi proveniente do Laboratório de Resíduos Sólidos da UFPel. O carvão ativado apresenta uma área superficial de BET de $1170,97 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, produzido por processo químico, tendo como agente ativador cloreto de zinco, carbonizado e ativado a 700°C .

2.2 Corante

Para o estudo da capacidade de adsorção do carvão ativado foi utilizado o corante azul de metileno (Figura 1), classificado como C.I 52015 pelo Colour Index⁹, adquirido da Sigma Chemical Company. Consiste em um composto aromático heterocíclico, solúvel em água, apresenta fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}$, massa molar de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ e possui λ máximo de absorção em 665 nm .

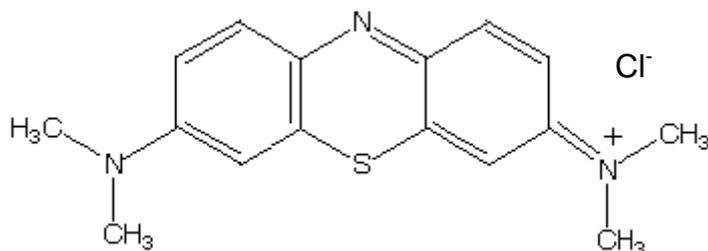


Figura 1. Estrutura molecular do Corante Azul de Metileno.

2.3 Estudos de Adsorção

2.3.1 Cinética de adsorção do corante

Para avaliar a cinética de adsorção do azul de metileno utilizou-se erlenmeyers contendo 0,1 g de carvão ativado e 100 mL de solução de corante nas concentrações de 50 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ e 200 mg L⁻¹. Os frascos foram agitados em banho termostático na temperatura de 25°C durante o período de 7 horas. Alíquotas das soluções foram retiradas em intervalos de tempos pré determinados e após centrifugadas.

A concentração do corante no sobrenadante foi determinada em espectrofotômetro UV- visível (marca Femto), no λ de 665 nm, utilizando-se a curva analítica construída com base na relação entre a concentração do corante azul de metileno versus a absorvância (Figura 2). A quantidade de corante adsorvida foi determinada utilizando-se a equação 1.

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V / W \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

q = quantidade de corante adsorvido em mg g⁻¹;

V = volume da solução (L);

w = massa de carvão utilizada (g);

C₀ = concentração inicial da solução (mg L⁻¹);

C_e = concentração de corante em equilíbrio na solução (mg L⁻¹).

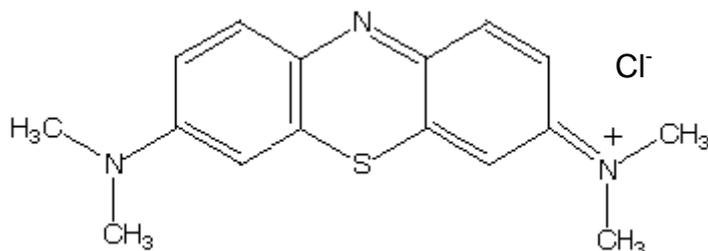


Figura 1. Estrutura molecular do Corante Azul de Metileno.

2.3 Estudos de Adsorção

2.3.1 Cinética de adsorção do corante

Para avaliar a cinética de adsorção do azul de metileno utilizou-se erlenmeyers contendo 0,1 g de carvão ativado e 100 mL de solução de corante nas concentrações de 50 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ e 200 mg L⁻¹. Os frascos foram agitados em banho termostático na temperatura de 25°C durante o período de 7 horas. Alíquotas das soluções foram retiradas em intervalos de tempos pré determinados e após centrifugadas.

A concentração do corante no sobrenadante foi determinada em espectrofotômetro UV- visível (marca Femto), no λ de 665 nm, utilizando-se a curva analítica construída com base na relação entre a concentração do corante azul de metileno versus a absorvância (Figura 2). A quantidade de corante adsorvida foi determinada utilizando-se a equação 1.

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V / W \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

q = quantidade de corante adsorvido em mg g⁻¹;

V = volume da solução (L);

w = massa de carvão utilizada (g);

C₀ = concentração inicial da solução (mg L⁻¹);

C_e = concentração de corante em equilíbrio na solução (mg L⁻¹).

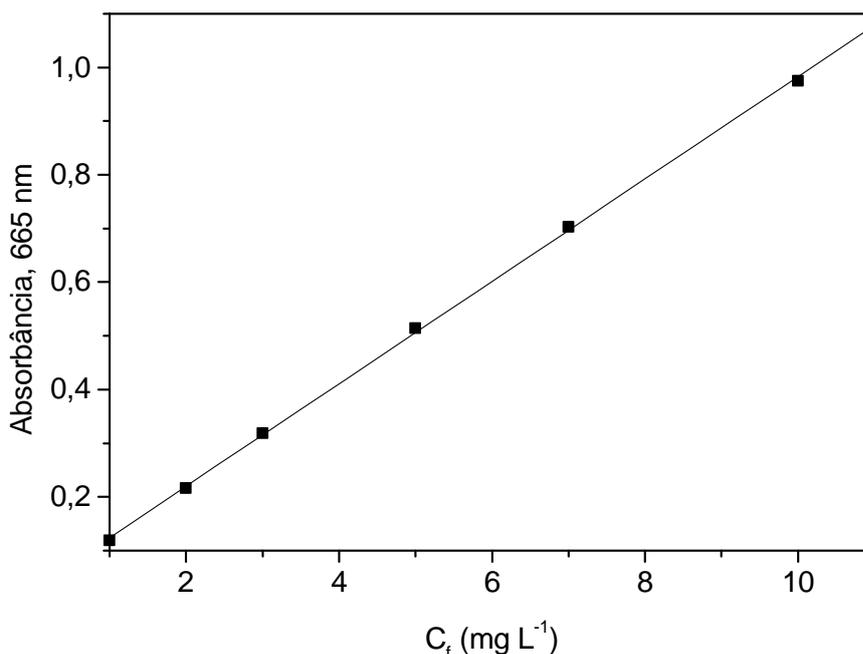


Figura 2. Curva analítica para o corante Azul de Metileno ($y = 0,14919x + 0,04152$, $R^2 = 0,99848$), $\lambda = 665$ nm. C_f = concentração final do corante azul de metileno (mg L^{-1}).

2.3.2 Isoterma de adsorção do corante

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção, soluções aquosas do corante azul de metileno nas concentrações de 10 mg L^{-1} a 200 mg L^{-1} foram colocadas em frascos contendo $0,1 \text{ g}$ de carvão ativado, e após foram agitadas em banho termostático a 25°C durante o período de 6h .

Após o equilíbrio de adsorção ser atingido, as amostras foram centrifugadas e as absorbâncias do sobrenadante foram determinadas em espectrofotômetro, no λ de 665 nm . A quantidade adsorvida do corante azul de metileno foi determinada empregando-se a equação 1. O ajuste dos dados experimentais foi realizado através do modelo da Isoterma de Langmuir (equação 2)¹⁰.

$$q = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (\text{eq.2})$$

onde:

q = quantidade de soluto adsorvido em mg g^{-1} ;

C_e = concentração de equilíbrio em mg L^{-1} na solução;

q_m = capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} ;

K = constante de equilíbrio de adsorção.

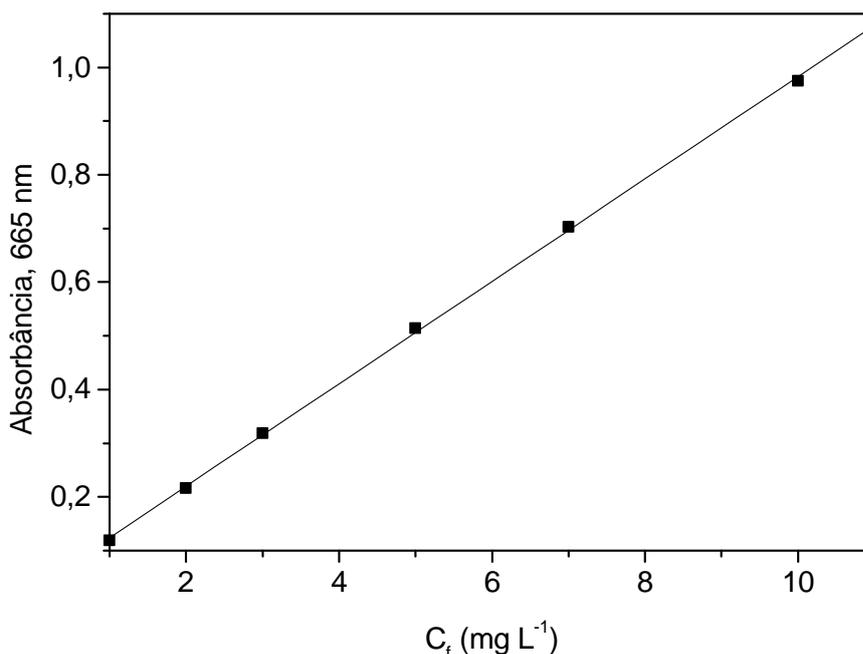


Figura 2. Curva analítica para o corante Azul de Metileno ($y = 0,14919x + 0,04152$, $R^2 = 0,99848$), $\lambda = 665$ nm. C_f = concentração final do corante azul de metileno (mg L⁻¹).

2.3.2 Isoterma de adsorção do corante

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção, soluções aquosas do corante azul de metileno nas concentrações de 10 mg L⁻¹ a 200 mg L⁻¹ foram colocadas em frascos contendo 0,1 g de carvão ativado, e após foram agitadas em banho termostático a 25°C durante o período de 6h.

Após o equilíbrio de adsorção ser atingido, as amostras foram centrifugadas e as absorbâncias do sobrenadante foram determinadas em espectrofotômetro, no λ de 665 nm. A quantidade adsorvida do corante azul de metileno foi determinada empregando-se a equação 1. O ajuste dos dados experimentais foi realizado através do modelo da Isoterma de Langmuir (equação 2)¹⁰.

$$q = q_m \cdot K \cdot C_e / [1 + K \cdot C_e] \quad (\text{eq.2})$$

onde:

q = quantidade de soluto adsorvido em mg g⁻¹;

C_e = concentração de equilíbrio em mg L⁻¹ na solução;

q_m = capacidade máxima de adsorção em mg g⁻¹;

K = constante de equilíbrio de adsorção.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinética de adsorção do corante azul de metileno

Na Figura 3 está representado o gráfico da absorvância ($\lambda = 665\text{nm}$) versus o tempo, para as concentrações de 50, 100 e 200 mg L^{-1} do corante azul de metileno.

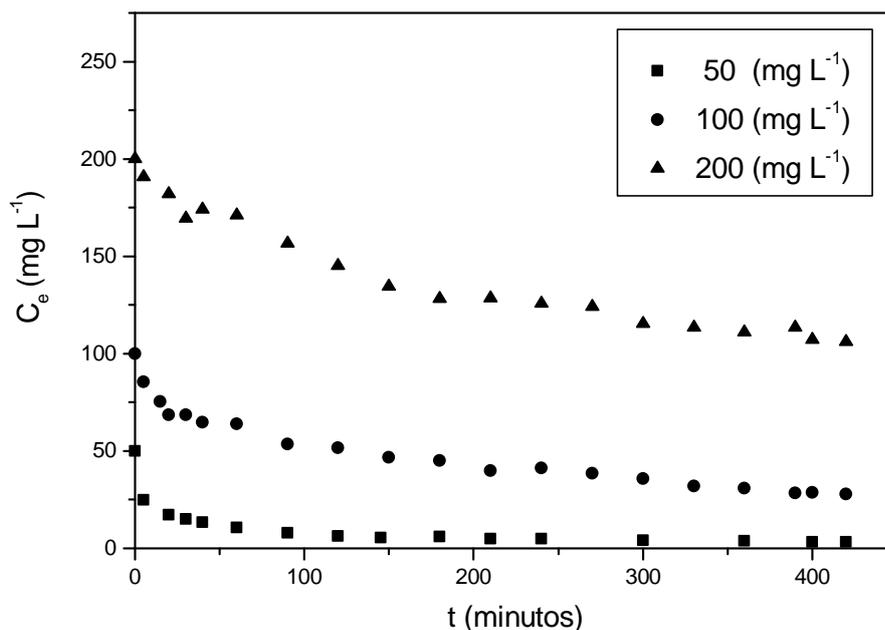


Figura 3. Curvas de adsorção do corante azul de metileno nas concentrações de 50, 100 e 200 mg L^{-1} , temperatura de 25°C e 150 rpm. Área de BET=1170,97 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. C_e = concentração de corante no equilíbrio, em mg L^{-1} ; t = tempo; $\lambda = 665 \text{ nm}$.

Pela análise das curvas que representam a concentração de corante na fase líquida em função do tempo, observa-se que para concentrações iniciais de corante de 50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} , o equilíbrio de adsorção é atingido mais rapidamente, em aproximadamente 100 a 130 minutos. Para a concentração de corante de 200 mg L^{-1} , observa-se que sua concentração inicial decai rapidamente nos primeiros 150 minutos, indicando uma rápida interação do corante com o carvão, e depois lentamente, atingindo o equilíbrio em cerca de 180 minutos.

Após os instantes iniciais da adsorção, a velocidade de adsorção diminui, devido a difusão do soluto na estrutura interna do adsorvente. Assim, a distribuição do tamanho de poros influencia na difusividade efetiva, considerando-se a possibilidade do corante se difundir nos macros, mesos e microporos¹¹.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinética de adsorção do corante azul de metileno

Na Figura 3 está representado o gráfico da absorvância ($\lambda = 665\text{nm}$) versus o tempo, para as concentrações de 50, 100 e 200 mg L^{-1} do corante azul de metileno.

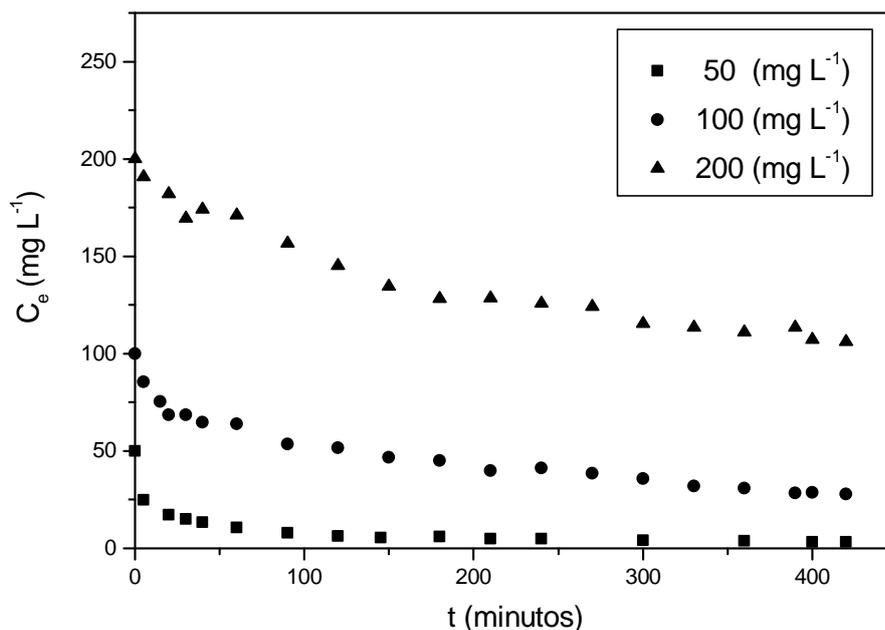


Figura 3. Curvas de adsorção do corante azul de metileno nas concentrações de 50, 100 e 200 mg L^{-1} , temperatura de 25°C e 150 rpm. Área de BET=1170,97 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. C_e = concentração de corante no equilíbrio, em mg L^{-1} ; t = tempo; $\lambda = 665 \text{ nm}$.

Pela análise das curvas que representam a concentração de corante na fase líquida em função do tempo, observa-se que para concentrações iniciais de corante de 50 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} , o equilíbrio de adsorção é atingido mais rapidamente, em aproximadamente 100 a 130 minutos. Para a concentração de corante de 200 mg L^{-1} , observa-se que sua concentração inicial decai rapidamente nos primeiros 150 minutos, indicando uma rápida interação do corante com o carvão, e depois lentamente, atingindo o equilíbrio em cerca de 180 minutos.

Após os instantes iniciais da adsorção, a velocidade de adsorção diminui, devido a difusão do soluto na estrutura interna do adsorvente. Assim, a distribuição do tamanho de poros influencia na difusividade efetiva, considerando-se a possibilidade do corante se difundir nos macros, mesos e microporos¹¹.

Pode-se assim observar-se que dois processos de difusão tem um papel importante durante o processo de adsorção. O primeiro mecanismo de difusão é rápido pois tem-se a difusão na camada limite; seguido pela difusão dos solutos dentro dos poros e capilares da estrutura do carvão, sendo este comportamento observado em vários processos de adsorção de compostos orgânicos sobre o carvão e de outros adsorventes¹².

Observa-se ainda que para as concentrações iniciais de azul de metileno de 200 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹, a remoção do corante foi de 47%, 72% e 93%, respectivamente. Com isto observa-se que com o aumento da concentração do corante ocorre uma redução não linear na capacidade de adsorção do carvão ativado.

3.2 Isotermas de adsorção

O corante azul metileno é utilizado como teste padrão na análise do carvão ativado e, portanto, é um parâmetro muito útil para comprovar a sua eficiência como adsorvente. O desempenho do carvão ativado está relacionado com suas características químicas e sua estrutura porosa. A Figura 4 contém os dados relativos a isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir para o corante azul de metileno adsorvido pelo carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos, com área de BET=1170,97 m² g⁻¹.

Pode-se assim observar-se que dois processos de difusão tem um papel importante durante o processo de adsorção. O primeiro mecanismo de difusão é rápido pois tem-se a difusão na camada limite; seguido pela difusão dos solutos dentro dos poros e capilares da estrutura do carvão, sendo este comportamento observado em vários processos de adsorção de compostos orgânicos sobre o carvão e de outros adsorventes¹².

Observa-se ainda que para as concentrações iniciais de azul de metileno de 200 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹, a remoção do corante foi de 47%, 72% e 93%, respectivamente. Com isto observa-se que com o aumento da concentração do corante ocorre uma redução não linear na capacidade de adsorção do carvão ativado.

3.2 Isotermas de adsorção

O corante azul metileno é utilizado como teste padrão na análise do carvão ativado e, portanto, é um parâmetro muito útil para comprovar a sua eficiência como adsorvente. O desempenho do carvão ativado está relacionado com suas características químicas e sua estrutura porosa. A Figura 4 contém os dados relativos a isoterma de adsorção segundo o modelo de Langmuir para o corante azul de metileno adsorvido pelo carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos, com área de BET=1170,97 m² g⁻¹.

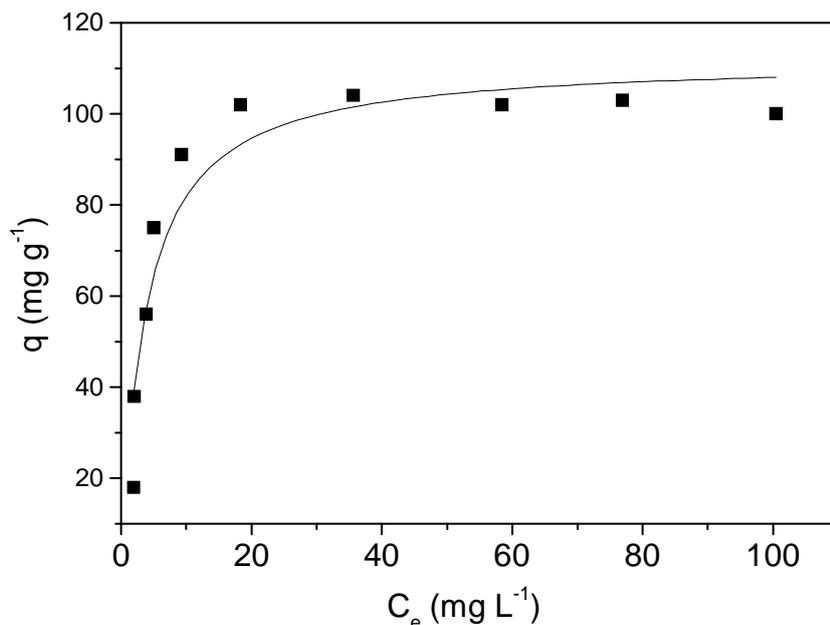


Figura 4. Isoterma de adsorção para o corante azul de metileno, na temperatura de 25°C e 150 rpm. (q = quantidade de corante adsorvida em mg g^{-1} de carvão ativado; C_e = concentração de corante em equilíbrio na solução, em mg L^{-1} ; Área de BET=1170,97 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, $\lambda = 665 \text{ nm}$).

Observa-se pelo gráfico que a quantidade de corante adsorvido atinge seu valor máximo em torno de 100 mg por grama de carvão ativado.

A capacidade máxima de adsorção do adsorvato pelo adsorvente (q_m) pode ser avaliada transformando a equação de Langmuir para a forma linear (equação 3). Pelo gráfico de C_e/q versus C_e pode-se calcular o valor de q_m . A Figura 5 apresenta a melhor regressão linear da isoterma¹⁰.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{eq.3})$$

onde:

C_e = concentração de equilíbrio em mg L^{-1} na solução;

q = quantidade de corante adsorvido em mg g^{-1} ;

K = constante de equilíbrio de adsorção;

q_m = capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} .

A partir do gráfico da Figura 5 se obteve o valor da capacidade máxima de adsorção do carvão ativado para o corante azul de metileno, que foi de 106 mg g^{-1}

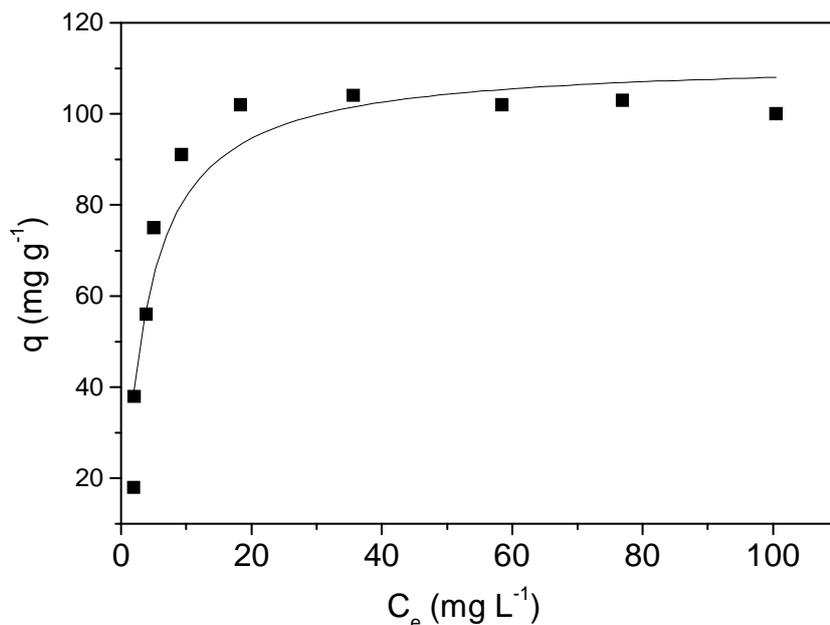


Figura 4. Isoterma de adsorção para o corante azul de metileno, na temperatura de 25°C e 150 rpm. (q = quantidade de corante adsorvida em mg g^{-1} de carvão ativado; C_e = concentração de corante em equilíbrio na solução, em mg L^{-1} ; Área de BET=1170,97 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, $\lambda = 665 \text{ nm}$).

Observa-se pelo gráfico que a quantidade de corante adsorvido atinge seu valor máximo em torno de 100 mg por grama de carvão ativado.

A capacidade máxima de adsorção do adsorvato pelo adsorvente (q_m) pode ser avaliada transformando a equação de Langmuir para a forma linear (equação 3). Pelo gráfico de C_e/q versus C_e pode-se calcular o valor de q_m . A Figura 5 apresenta a melhor regressão linear da isoterma¹⁰.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{eq.3})$$

onde:

C_e = concentração de equilíbrio em mg L^{-1} na solução;

q = quantidade de corante adsorvido em mg g^{-1} ;

K = constante de equilíbrio de adsorção;

q_m = capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} .

A partir do gráfico da Figura 5 se obteve o valor da capacidade máxima de adsorção do carvão ativado para o corante azul de metileno, que foi de 106 mg g^{-1}

(miligrama do corante por grama de adsorvente). Dados de adsorção para o azul de metileno segundo Ahmad et al.¹³, foram de $90,9 \text{ mg g}^{-1}$ de carvão ativado obtido a partir da madeira de palma.

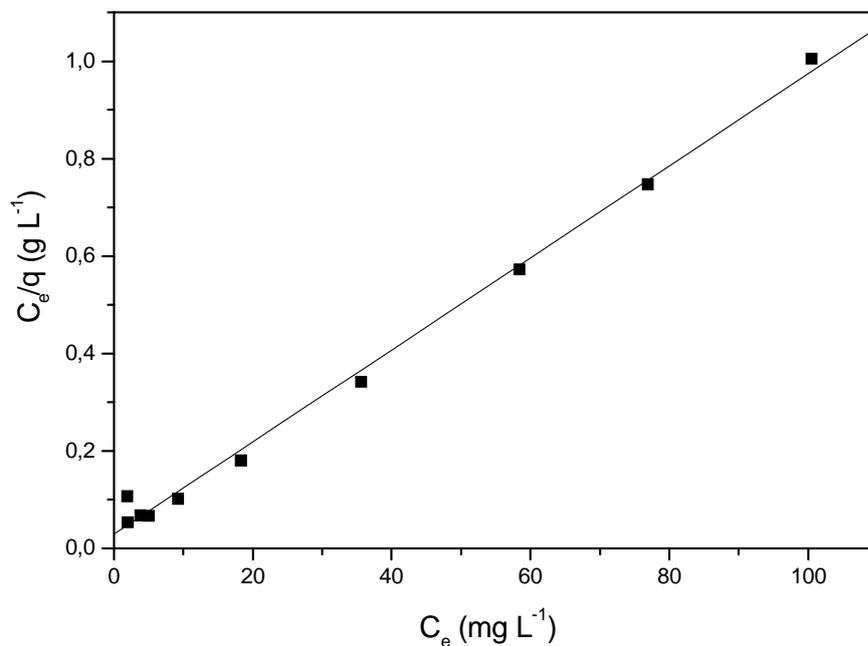


Figura 5. Linearização da isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,9972$; $y = 0,00945x + 0,2962$).

Tomando-se também como parâmetro a adsorção do corante azul de metileno pelo biopolímero quitina, cujo valor para a capacidade máxima de adsorção foi de $2,6 \text{ mg g}^{-1}$ a 25°C , segundo Longhinotti et al.¹⁴, observa-se que o carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssigo apresentou maior capacidade de adsorção para o corante azul de metileno, indicando a alta qualidade do carvão ativado produzido a partir desta matéria prima. A Figura 6 ilustra as soluções do corante azul de metileno puro antes (A) e após a adsorção com carvão ativado (B).

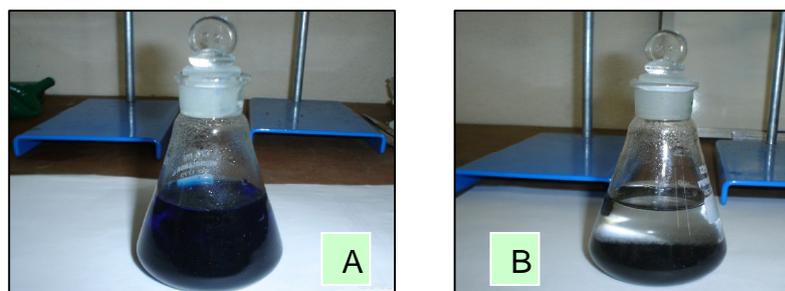


Figura 6. Soluções aquosas do corante azul de metileno: (A) antes da adsorção; (B) após a adsorção pelo carvão ativado.

(miligrama do corante por grama de adsorvente). Dados de adsorção para o azul de metileno segundo Ahmad et al.¹³, foram de $90,9 \text{ mg g}^{-1}$ de carvão ativado obtido a partir da madeira de palma.

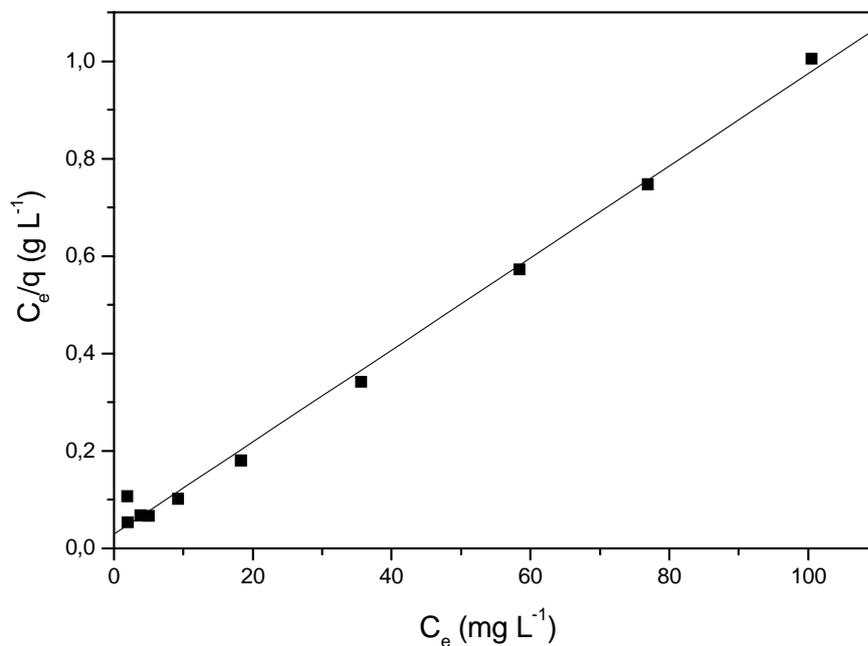


Figura 5. Linearização da isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,9972$; $y = 0,00945x + 0,2962$).

Tomando-se também como parâmetro a adsorção do corante azul de metileno pelo biopolímero quitina, cujo valor para a capacidade máxima de adsorção foi de $2,6 \text{ mg g}^{-1}$ a 25°C , segundo Longhinotti et al.¹⁴, observa-se que o carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssigo apresentou maior capacidade de adsorção para o corante azul de metileno, indicando a alta qualidade do carvão ativado produzido a partir desta matéria prima. A Figura 6 ilustra as soluções do corante azul de metileno puro antes (A) e após a adsorção com carvão ativado (B).

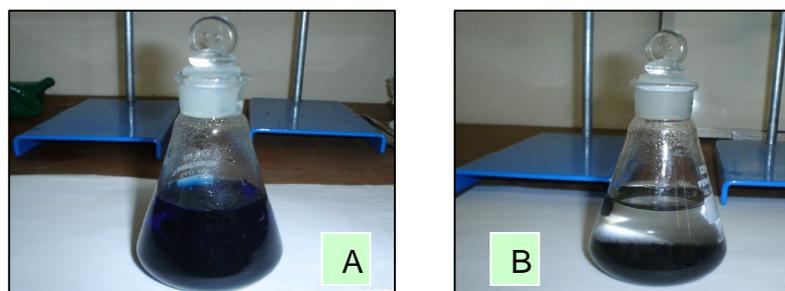


Figura 6. Soluções aquosas do corante azul de metileno: (A) antes da adsorção; (B) após a adsorção pelo carvão ativado.

4 CONCLUSÕES

À medida que aumenta a concentração de azul de metileno de 50 mg L⁻¹ a 200 mg L⁻¹, ocorre uma redução na capacidade de adsorção do carvão ativado.

O carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos apresenta alta capacidade de adsorção do corante azul de metileno (106 mg g⁻¹ de carvão ativado), quando comparado com outros adsorventes, demonstrando a viabilidade da utilização desta nova matéria prima.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments**. 2.ed. VCH. Germany, 1991.
2. ZAMORA, P. P.; ESPOSITO, E.; DURÁN, N. Remediação de Efluentes Derivados da Indústria De Papel e Celulose. Tratamento Biológico e Fotocatalítico. **Química Nova**, v. 20, p., n. 2, 1997.
3. BANERJEE, K.; CHEREMISINOFF, P. N.; CHENG, S. L. Adsorption kinetics of xylene by fly ash, *Water Research*. v. 31, p. 249-261,1997.
4. MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents - IV Silica equilibria and column studies, **Water Research**. v. 14, p. 21- 27,1980.
5. NARSIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J. Production of Micro and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. **Carbon**, v. 38, p. 1905-1915, 2000.
6. OKADA, K.; YAMAMOTO, N. Porous properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. **Journal of Colloid on Interface Science**, v. 262, p. 179-193, 2003.
7. DELGADO, R. A. G.; MINGUEZ, L. M. C.; RODRIGUEZ, J. J. Estudio del Equilibrio de Adsorcion de TensioActivos Anionicos Mediante Resinas Polimericas Amberlite XAD. **Anal. Quim.**, v. 88, p.479-485, 1992.

4 CONCLUSÕES

À medida que aumenta a concentração de azul de metileno de 50 mg L⁻¹ a 200 mg L⁻¹, ocorre uma redução na capacidade de adsorção do carvão ativado.

O carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos apresenta alta capacidade de adsorção do corante azul de metileno (106 mg g⁻¹ de carvão ativado), quando comparado com outros adsorventes, demonstrando a viabilidade da utilização desta nova matéria prima.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments**. 2.ed. VCH. Germany, 1991.
2. ZAMORA, P. P.; ESPOSITO, E.; DURÁN, N. Remediação de Efluentes Derivados da Indústria De Papel e Celulose. Tratamento Biológico e Fotocatalítico. **Química Nova**, v. 20, p., n. 2, 1997.
3. BANERJEE, K.; CHEREMISINOFF, P. N.; CHENG, S. L. Adsorption kinetics of xylene by fly ash, *Water Research*. v. 31, p. 249-261,1997.
4. MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents - IV Silica equilibria and column studies, **Water Research**. v. 14, p. 21- 27,1980.
5. NARSIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J. Production of Micro and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. **Carbon**, v. 38, p. 1905-1915, 2000.
6. OKADA, K.; YAMAMOTO, N. Porous properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. **Journal of Colloid on Interface Science**, v. 262, p. 179-193, 2003.
7. DELGADO, R. A. G.; MINGUEZ, L. M. C.; RODRIGUEZ, J. J. Estudio del Equilibrio de Adsorcion de TensioActivos Anionicos Mediante Resinas Polimericas Amberlite XAD. **Anal. Quim.**, v. 88, p.479-485, 1992.

8. KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. *Environ. Sci. Technol.* v. 20, p. 895-904, 1986.
9. **COLOUR INDEX.** 3. ed. The Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colourists, London, 1971.
10. ADAMSON, W. A. **Physical Chemistry of Surfaces**, 3.ed., John Willey & Sons, New York, 1976.
11. PEELL R.G.; BENEDEK, A.; CROWE, C.M. Branched pore kinetic model for activated carbon adsorption, *AIChE Journal*, v. 27, p. 26-32,1981.
12. AL-DURI, B.; McKAY, G. Pore Diffusion: Dependence of the effective diffusivity on the initial sorbate concentration in single and multisolute batch adsorption systems, *J. Chem. Tech. Biotechno.*, v. 55, p. 245-250,1992.
13. AHMAD, A. I.; LOH, M. M.; AZIZ, J. A. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption. *Dyes and Pigments*, v. 75, n.2, p. 263-272, 2007.
14. LONGHINOTTI, E.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo sobre o biopolímero quitina. *Química Nova*, v.19, p.221-223, 1996.

8. KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. ***Environ. Sci. Technol.*** v. 20, p. 895-904, 1986.
9. **COLOUR INDEX.** 3. ed. The Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colourists, London, 1971.
10. ADAMSON, W. A. **Physical Chemistry of Surfaces**, 3.ed., John Willey & Sons, New York, 1976.
11. PEELL R.G.; BENEDEK, A.; CROWE, C.M. Branched pore kinetic model for activated carbon adsorption, **AICHE Journal**, v. 27, p. 26-32,1981.
12. AL-DURI, B.; McKAY, G. Pore Diffusion: Dependence of the effective diffusivity on the initial sorbate concentration in single and multisolute batch adsorption systems, **J. Chem. Tech. Biotechno.**, v. 55, p. 245-250,1992.
13. AHMAD, A. I.; LOH, M. M.; AZIZ, J. A. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption. **Dyes and Pigments**, v. 75, n.2, p. 263-272, 2007.
14. LONGHINOTTI, E.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo sobre o biopolímero quitina. **Química Nova**, v.19, p.221-223, 1996.

4º. ARTIGO

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO AMARELO CREPÚSCULO POR CARVÃO ATIVADO

Miguel Pinto de Oliveira¹, Rui Carlos Zambiasi², Lígia Furlan³

¹Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

²Departamento Ciência dos Alimentos- Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

³ Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil

RESUMO

Neste estudo foi avaliada a capacidade de adsorção do corante Amarelo Crespúsculo pelo carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos por processo químico, usando cloreto de zinco a 700°C. Os tempos de equilíbrio foram encontrados em 70, 180 e 350 minutos para os pH 3,0, pH 7,0 e pH 9,0, respectivamente. As constantes de velocidades foram determinadas a partir das curvas cinéticas e seguiram um mecanismo de pseudo segunda ordem. A capacidade de adsorção encontrada foi de 177,90 mg g⁻¹, pelo ajuste de Langmuir.

Palavras Chave: Carvão Ativado, Adsorção, Corantes, Amarelo Crespúsculo.

4º. ARTIGO

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO AMARELO CREPÚSCULO POR CARVÃO ATIVADO

Miguel Pinto de Oliveira ¹, Rui Carlos Zambiasi ², Lígia Furlan³

¹Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

²Departamento Ciência dos Alimentos- Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

³ Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil

RESUMO

Neste estudo foi avaliada a capacidade de adsorção do corante Amarelo Crespúsculo pelo carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssegos por processo químico, usando cloreto de zinco a 700°C. Os tempos de equilíbrio foram encontrados em 70, 180 e 350 minutos para os pH 3,0, pH 7,0 e pH 9,0, respectivamente. As constantes de velocidades foram determinadas a partir das curvas cinéticas e seguiram um mecanismo de pseudo segunda ordem. A capacidade de adsorção encontrada foi de 177,90 mg g⁻¹, pelo ajuste de Langmuir.

Palavras Chave: Carvão Ativado, Adsorção, Corantes, Amarelo Crespúsculo.

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO AMARELO CREPÚSCULO SOBRE CARVÃO ATIVADO

Miguel Pinto de Oliveira ¹, Rui Carlos Zambiasi ², Lígia Furlan³

¹Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

²Departamento Ciência dos Alimentos- Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

³ Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil

ABSTRACT

In this study, the adsorption capacity of the Food Yellow 4 dye was evaluated by activated carbon produced from peach pits obtained by chemical process, using zinc chloride at 700°C. The equilibrium times were reached in 70,180 and 350 minutes with pH values of 3,0, 7,0, 9,0, respectively. Adsorption rate constants were determined from the obtained kinetic curves with were suitable for the pseudo second order of rate kinetics. The maximum adsorption capacity was 177, 90 mg g⁻¹ and was consistent with Langmuir`s adsorption isotherm.

Keywords: Activated Carbon, Dyes, Adsorption, Food Yellow 3.

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO AMARELO CREPÚSCULO SOBRE CARVÃO ATIVADO

Miguel Pinto de Oliveira ¹, Rui Carlos Zambiasi ², Lúgia Furlan³

¹Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial - Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

²Departamento Ciência dos Alimentos- Universidade Federal de Pelotas, CP 354, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil

³ Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Federal do Pampa, Rua Carlos Barbosa, S/N, Bairro Getúlio Vargas, CEP 96412-420 - Bagé, RS, Brasil

ABSTRACT

In this study, the adsorption capacity of the Food Yellow 4 dye was evaluated by activated carbon produced from peach pits obtained by chemical process, using zinc chloride at 700°C. The equilibrium times were reached in 70,180 and 350 minutes with pH values of 3,0, 7,0, 9,0, respectively. Adsorption rate constants were determined from the obtained kinetic curves with were suitable for the pseudo second order of rate kinetics. The maximum adsorption capacity was 177, 90 mg g⁻¹ and was consistent with Langmuir's adsorption isotherm.

Keywords: Activated Carbon, Dyes, Adsorption, Food Yellow 3.

1 INTRODUÇÃO

Os corantes apresentam grande diversidade estrutural que provém de seus diferentes grupos cromóforos e em função de suas diferentes tecnologias de aplicação. Esses compostos possuem em sua estrutura anéis aromáticos e heterocíclicos, sendo que a maioria apresentam toxicidade e, algumas classes de corantes, principalmente os azocorantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos. Os corantes, normalmente são recalcitrantes, ou apresentam uma cinética de degradação muito lenta frente aos processos de tratamentos biológicos convencionais, resultando ao final do tratamento, em efluentes com uma coloração ainda muito intensa. Por outro lado, a presença de corantes nos efluentes é altamente visível, afeta a estética e a transparência da água, a solubilidade de gases nos corpos receptores, e reduz a capacidade de re-aeração dos corpos hídricos em função da redução da penetração de luz solar e conseqüente alteração dos processos de fotossíntese¹.

Os corantes alimentícios são substâncias adicionadas ao alimento com a finalidade de modificar sua cor. A segurança de um determinado corante alimentar é testada em diversos órgãos de diversos países do globo, e às vezes, diferentes órgãos possuem pontos de vista diferenciados sobre o grau de segurança destes produtos. Nos Estados Unidos, a FFDCA (*Federal Food, Drug, and Cosmetic Act*) atribue números aos corantes alimentares sintéticos aprovados e que não existem naturalmente; enquanto na União Européia, a letra E seguida de um número é atribuído para todos os aditivos aprovados para aplicação em alimentos. Nesse sistema de classificação, os corantes compreendem a faixa de E100 até E199.

Os corantes sintéticos apresentam algumas vantagens em relação aos naturais, pois a grande maioria dos corantes naturais são muito sensíveis à luz, ao calor, ao oxigênio e a ação das bactérias. Os corantes sintéticos, devido sua maior estabilidade, apresentam maior durabilidade, propiciam cores mais intensas e muitas vezes são menos onerosos².

Muitos dos corantes sintéticos de uso comercial são do tipo AZO. Um composto azo (ou azóico) é formado pelo acoplamento de um sal de diazônio com um anel aromático em uma reação de substituição eletrofílica aromática³. Estes compostos geralmente são intensamente coloridos, por que a união de azo (-N=N-)

1 INTRODUÇÃO

Os corantes apresentam grande diversidade estrutural que provém de seus diferentes grupos cromóforos e em função de suas diferentes tecnologias de aplicação. Esses compostos possuem em sua estrutura anéis aromáticos e heterocíclicos, sendo que a maioria apresentam toxicidade e, algumas classes de corantes, principalmente os azocorantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos. Os corantes, normalmente são recalcitrantes, ou apresentam uma cinética de degradação muito lenta frente aos processos de tratamentos biológicos convencionais, resultando ao final do tratamento, em efluentes com uma coloração ainda muito intensa. Por outro lado, a presença de corantes nos efluentes é altamente visível, afeta a estética e a transparência da água, a solubilidade de gases nos corpos receptores, e reduz a capacidade de re-aeração dos corpos hídricos em função da redução da penetração de luz solar e conseqüente alteração dos processos de fotossíntese¹.

Os corantes alimentícios são substâncias adicionadas ao alimento com a finalidade de modificar sua cor. A segurança de um determinado corante alimentar é testada em diversos órgãos de diversos países do globo, e às vezes, diferentes órgãos possuem pontos de vista diferenciados sobre o grau de segurança destes produtos. Nos Estados Unidos, a FFDC (Federal Food, Drug, and Cosmetic Act) atribue números aos corantes alimentares sintéticos aprovados e que não existem naturalmente; enquanto na União Européia, a letra E seguida de um número é atribuído para todos os aditivos aprovados para aplicação em alimentos. Nesse sistema de classificação, os corantes compreendem a faixa de E100 até E199.

Os corantes sintéticos apresentam algumas vantagens em relação aos naturais, pois a grande maioria dos corantes naturais são muito sensíveis à luz, ao calor, ao oxigênio e a ação das bactérias. Os corantes sintéticos, devido sua maior estabilidade, apresentam maior durabilidade, propiciam cores mais intensas e muitas vezes são menos onerosos².

Muitos dos corantes sintéticos de uso comercial são do tipo AZO. Um composto azo (ou azóico) é formado pelo acoplamento de um sal de diazônio com um anel aromático em uma reação de substituição eletrofílica aromática³. Estes compostos geralmente são intensamente coloridos, por que a união de azo (-N=N-)

faz a conjugação dos dois anéis aromáticos, e isso fornece um sistema estendido de deslocalização de elétrons π , permitindo assim, a absorção da luz na região espectral do visível. Os corantes azo usados comercialmente apresentam estruturas relativamente complexas, e quase sempre contêm um ou mais grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$) para aumentar sua solubilidade em água³.

Um dos corantes pertencentes a essa classe, é o corante alimentício Amarelo Crepúsculo (Figura 1), o qual é sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão e de tintas azóicas (derivadas do petróleo). É pouco solúvel em etanol, insolúvel em óleos, possui estabilidade até 130°C, e em meio alcalino apresenta coloração vermelha. Esse corante possui ampla aplicabilidade na área alimentícia, sendo utilizado na coloração de cereais, aperitivos, confeitos, cereja em calda, coberturas, sobremesas, lácteos aromatizados, massas, molhos, queijos, recheios, revestimentos, refrescos e refrigerantes, sucos de frutas em xaropes para refrescos⁴.

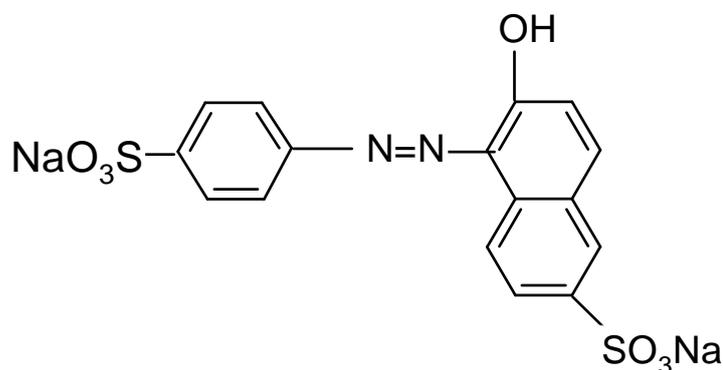


Figura1. Estrutura do corante amarelo crepúsculo.

Carvões ativados são muito utilizados em processos de purificação, descoloração, estocagem de gás natural, etc. Seu poder adsorptivo está associada à características texturais, como área superficial, volume e área de microporos.

A adsorção do carvão ativado pode ser resultado de atrações físicas ou químicas. A adsorção física é o resultado, principalmente, de forças atrativas do tipo “van der Waals”⁵; e a adsorção química se caracteriza quando ocorre o compartilhamento ou a troca de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente. Além da característica do adsorvente e do adsorbato, a natureza da fase líquida, como pH,

faz a conjugação dos dois anéis aromáticos, e isso fornece um sistema estendido de deslocalização de elétrons π , permitindo assim, a absorção da luz na região espectral do visível. Os corantes azo usados comercialmente apresentam estruturas relativamente complexas, e quase sempre contêm um ou mais grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$) para aumentar sua solubilidade em água³.

Um dos corantes pertencentes a essa classe, é o corante alimentício Amarelo Crepúsculo (Figura 1), o qual é sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão e de tintas azóicas (derivadas do petróleo). É pouco solúvel em etanol, insolúvel em óleos, possui estabilidade até 130°C, e em meio alcalino apresenta coloração vermelha. Esse corante possui ampla aplicabilidade na área alimentícia, sendo utilizado na coloração de cereais, aperitivos, confeitos, cereja em calda, coberturas, sobremesas, lácteos aromatizados, massas, molhos, queijos, recheios, revestimentos, refrescos e refrigerantes, sucos de frutas em xaropes para refrescos⁴.

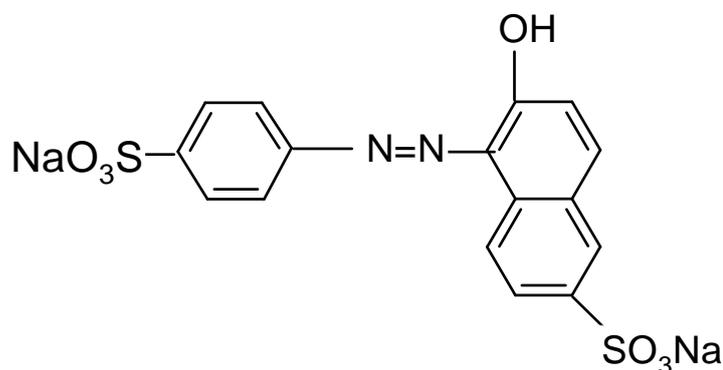


Figura1. Estrutura do corante amarelo crepúsculo.

Carvões ativados são muito utilizados em processos de purificação, descoloração, estocagem de gás natural, etc. Seu poder adsorptivo está associada à características texturais, como área superficial, volume e área de microporos.

A adsorção do carvão ativado pode ser resultado de atrações físicas ou químicas. A adsorção física é o resultado, principalmente, de forças atrativas do tipo “van der Waals”⁵; e a adsorção química se caracteriza quando ocorre o compartilhamento ou a troca de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente. Além da característica do adsorvente e do adsorbato, a natureza da fase líquida, como pH,

temperatura e tempo de contato, também podem afetar a adsorção de modo significativo⁶.

Objetivo geral deste estudo foi de avaliar a eficiência do uso do carvão ativado obtido de caroços de pêssegos na adsorção do corante alimentício Amarelo Crepúsculo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Carvão ativado

O carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssego, foi proveniente do Laboratório de Resíduos Sólidos/UFPel. O carvão ativado foi produzido por um processo químico utilizando o agente ativador cloreto de zinco, sendo carbonizado e ativado a 700°C, resultando em uma área superficial de BET de 800 m² g⁻¹.

2.2 Corante Amarelo Crepúsculo

Para o estudo da capacidade de adsorção do carvão ativado foi utilizado o corante Amarelo Crepúsculo, classificado como C.I.15985 pelo Colour Index⁷ (Sunset Yellow FCF, Food Yellow 3), com grau de pureza de 91% (Farmaquímica S.A.). Consiste em um composto do tipo AZO, solúvel em água, fórmula molecular $C_{16}H_{10}O_7N_2S_2Na_2$, massa molar de 452,38 g mol⁻¹ e λ máximo de absorção em 487 nm.

2.3 Estudos de Adsorção

2.3.1 Estudos de massa de adsorvente

Para avaliar a massa de corante adsorvida, foram preparadas 4 amostras com massas de 100, 150, 200 e 250 mg de carvão ativado, contendo em cada uma 50 mL da solução de corante amarelo crepúsculo na concentração 100 mg L⁻¹. Essas amostras foram colocadas em frascos erlenmeyers de 125 mL, vedados e

temperatura e tempo de contato, também podem afetar a adsorção de modo significativo⁶.

Objetivo geral deste estudo foi de avaliar a eficiência do uso do carvão ativado obtido de caroços de pêssegos na adsorção do corante alimentício Amarelo Crepúsculo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Carvão ativado

O carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssego, foi proveniente do Laboratório de Resíduos Sólidos/UFPel. O carvão ativado foi produzido por um processo químico utilizando o agente ativador cloreto de zinco, sendo carbonizado e ativado a 700°C, resultando em uma área superficial de BET de 800 m² g⁻¹.

2.2 Corante Amarelo Crepúsculo

Para o estudo da capacidade de adsorção do carvão ativado foi utilizado o corante Amarelo Crepúsculo, classificado como C.I.15985 pelo Colour Index⁷ (Sunset Yellow FCF, Food Yellow 3), com grau de pureza de 91% (Farmaquímica S.A.). Consiste em um composto do tipo AZO, solúvel em água, fórmula molecular $C_{16}H_{10}O_7N_2S_2Na_2$, massa molar de 452,38 g mol⁻¹ e λ máximo de absorção em 487 nm.

2.3 Estudos de Adsorção

2.3.1 Estudos de massa de adsorvente

Para avaliar a massa de corante adsorvida, foram preparadas 4 amostras com massas de 100, 150, 200 e 250 mg de carvão ativado, contendo em cada uma 50 mL da solução de corante amarelo crepúsculo na concentração 100 mg L⁻¹. Essas amostras foram colocadas em frascos erlenmeyers de 125 mL, vedados e

agitadas em banho termostatizado durante 8 horas, a uma velocidade de 100 rpm e temperatura de 25°C. Após este período foram retiradas alíquotas do sobrenadante de cada um dos frascos, centrifugadas e analisadas por espectroscopia UV-Visível no $\lambda_{\text{máx}}$ de 487 nm. A concentração do corante no sobrenadante foi determinada utilizando-se uma curva analítica, obtida pela plotagem da concentração do corante versus absorbância (Figura 2).

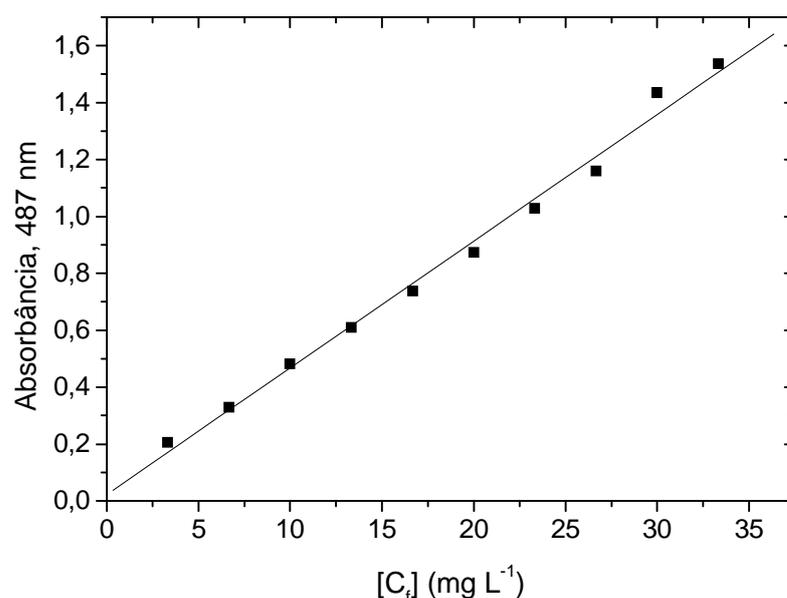


Figura 2. Curva analítica para o corante Amarelo Crepúsculo ($y = 0,04452x + 0,02329$, $R^2 = 0,99606$), $\lambda = 487$ nm. C_f = concentração final (mg L^{-1}).

A quantidade de corante adsorvida foi determinada empregando-se a equação 1.

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V / W \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

q = quantidade de corante adsorvido em mg g^{-1} ;

V = volume da solução (L);

w = massa de carvão utilizada (g);

C_0 = concentração inicial da solução (mg L^{-1});

C_e = concentração de corante em equilíbrio na solução (mg L^{-1}).

agitadas em banho termostatizado durante 8 horas, a uma velocidade de 100 rpm e temperatura de 25°C. Após este período foram retiradas alíquotas do sobrenadante de cada um dos frascos, centrifugadas e analisadas por espectroscopia UV-Visível no $\lambda_{\text{máx}}$ de 487 nm. A concentração do corante no sobrenadante foi determinada utilizando-se uma curva analítica, obtida pela plotagem da concentração do corante versus absorbância (Figura 2).

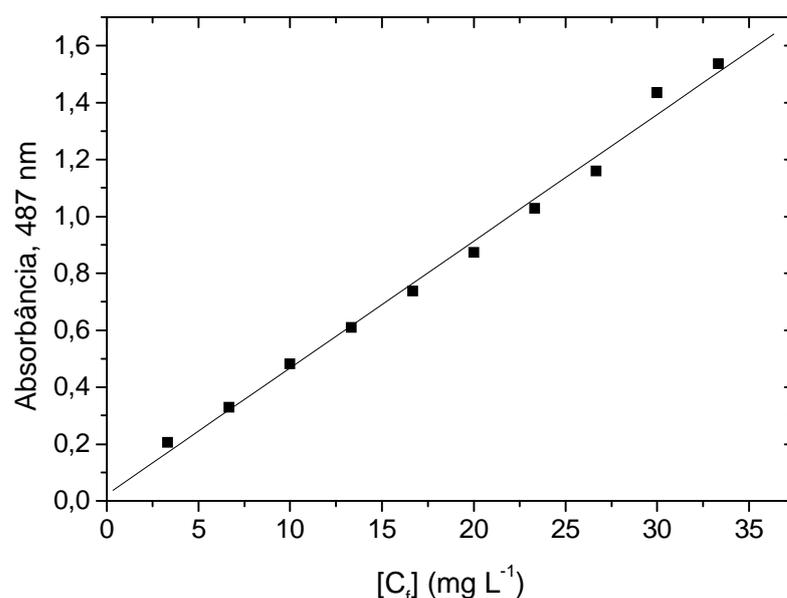


Figura 2. Curva analítica para o corante Amarelo Crepúsculo ($y = 0,04452x + 0,02329$, $R^2 = 0,99606$), $\lambda = 487$ nm. C_f = concentração final (mg L^{-1}).

A quantidade de corante adsorvida foi determinada empregando-se a equação 1.

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V / W \quad (\text{eq. 1})$$

onde:

q = quantidade de corante adsorvido em mg g^{-1} ;

V = volume da solução (L);

w = massa de carvão utilizada (g);

C_0 = concentração inicial da solução (mg L^{-1});

C_e = concentração de corante em equilíbrio na solução (mg L^{-1}).

2.3.2 Cinética de adsorção

O tempo para o sistema adsorvato/adsorvente atingir o equilíbrio foi determinado colocando-se em erlenmeyer 50 mL de solução de corante ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, pH 3,0; pH 7,0 e pH 9,0), em contato com 100 mg de carvão. A solução presente no erlenmeyer vedado permaneceu sob agitação (100 rpm), a 25°C em banho termostaticado até atingir o equilíbrio de adsorção. Alíquotas de 3,0 mL foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, centrifugadas, e a concentração do corante foi determinada por espectroscopia UV-Visível no $\lambda_{\text{máx.}}$ de 487nm, utilizando-se a curva analítica do corante (Figura 2).

2.3.3 Isoterma de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo

Para determinar a isoterma de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo foram utilizados 100 mg de carvão ativado e 50 mL de soluções de corantes nas concentrações de 10 mg L^{-1} a 300 mg L^{-1} . As soluções foram mantidas em contato com o adsorvente até atingir o equilíbrio de adsorção, sob agitação de 100 rpm e a 25°C. A concentração do corante em solução foi determinada por espectroscopia UV-Visível no $\lambda_{\text{máx.}}$ de 487nm, utilizando-se a curva analítica do corante (Figura 2). A quantidade máxima de corante adsorvida foi obtida empregando-se a equação 1.

2.3.2 Cinética de adsorção

O tempo para o sistema adsorvato/adsorvente atingir o equilíbrio foi determinado colocando-se em erlenmeyer 50 mL de solução de corante ($C_o = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, pH 3,0; pH 7,0 e pH 9,0), em contato com 100 mg de carvão. A solução presente no erlenmeyer vedado permaneceu sob agitação (100 rpm), a 25°C em banho termostatizado até atingir o equilíbrio de adsorção. Alíquotas de 3,0 mL foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, centrifugadas, e a concentração do corante foi determinada por espectroscopia UV-Visível no $\lambda_{\text{máx.}}$ de 487nm, utilizando-se a curva analítica do corante (Figura 2).

2.3.3 Isoterma de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo

Para determinar a isoterma de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo foram utilizados 100 mg de carvão ativado e 50 mL de soluções de corantes nas concentrações de 10 mg L^{-1} a 300 mg L^{-1} . As soluções foram mantidas em contato com o adsorvente até atingir o equilíbrio de adsorção, sob agitação de 100 rpm e a 25°C. A concentração do corante em solução foi determinada por espectroscopia UV-Visível no $\lambda_{\text{máx.}}$ de 487nm, utilizando-se a curva analítica do corante (Figura 2). A quantidade máxima de corante adsorvida foi obtida empregando-se a equação 1.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da absorvidade do corante alimentício Amarelo Crepúsculo por espectroscopia UV – Visível

A Figura 3 ilustra o espectro de UV-VIS do corante alimentício Amarelo Crepúsculo em solução aquosa e seu respectivo comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$). A partir do espectro de absorção da solução do corante, medido na faixa de absorbância de 400 - 550 nm, o valor de $\lambda_{\text{máx}}$ foi determinado em 487 nm.

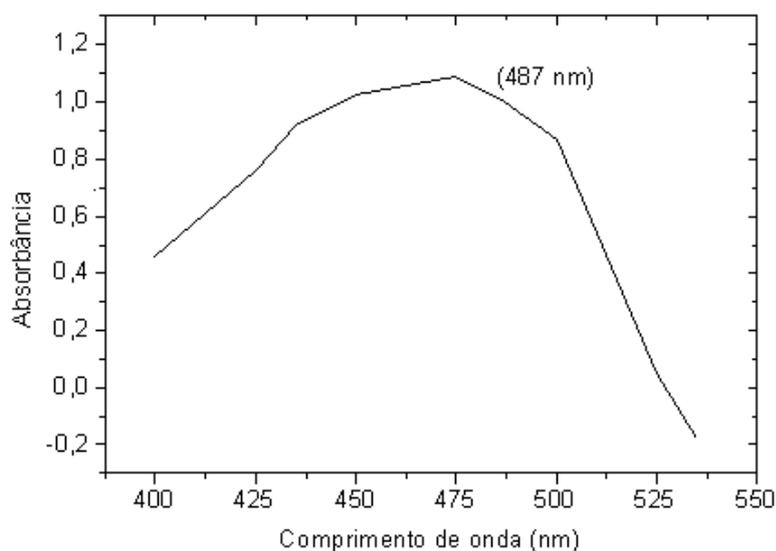


Figura 3. Espectro eletrônico UV-VIS para o corante alimentício Amarelo Crepúsculo obtido em solução aquosa.

3.2 Estudos de adsorção do corante alimentício Amarelo Crepúsculo

3.2.1 Estudos de massa de adsorvente

Este estudo permitiu determinar a massa de adsorvente a ser utilizada nos estudos de adsorção, bem como o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente.

No que se refere a quantidade de massa de adsorvente, comparando-se os valores da quantidade adsorvida (q), observa-se que uma massa de 100 mg de carvão ativado é a quantidade que atinge uma capacidade ótima de adsorção, em

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da absorvidade do corante alimentício Amarelo Crepúsculo por espectroscopia UV – Visível

A Figura 3 ilustra o espectro de UV-VIS do corante alimentício Amarelo Crepúsculo em solução aquosa e seu respectivo comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$). A partir do espectro de absorção da solução do corante, medido na faixa de absorbância de 400 - 550 nm, o valor de $\lambda_{\text{máx}}$ foi determinado em 487 nm.

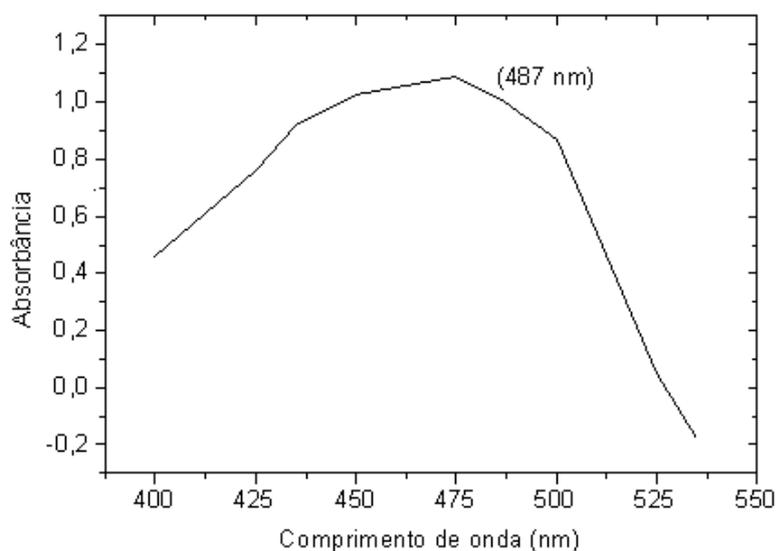


Figura 3. Espectro eletrônico UV-VIS para o corante alimentício Amarelo Crepúsculo obtido em solução aquosa.

3.2 Estudos de adsorção do corante alimentício Amarelo Crepúsculo

3.2.1 Estudos de massa de adsorvente

Este estudo permitiu determinar a massa de adsorvente a ser utilizada nos estudos de adsorção, bem como o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente.

No que se refere a quantidade de massa de adsorvente, comparando-se os valores da quantidade adsorvida (q), observa-se que uma massa de 100 mg de carvão ativado é a quantidade que atinge uma capacidade ótima de adsorção, em

torno de 42 mg g^{-1} (Figura 4). A partir de uma massa de 200 mg observa-se que os valores da quantidade adsorvida permanecem praticamente constantes, em torno de 17 mg g^{-1} . Pela análise da figura 4, o tempo ótimo de contato entre o corante e o carvão foi estabelecido em seis (6) horas, visto que esse foi o tempo onde 100 mg de carvão adsorvem uma quantidade maior de corante.

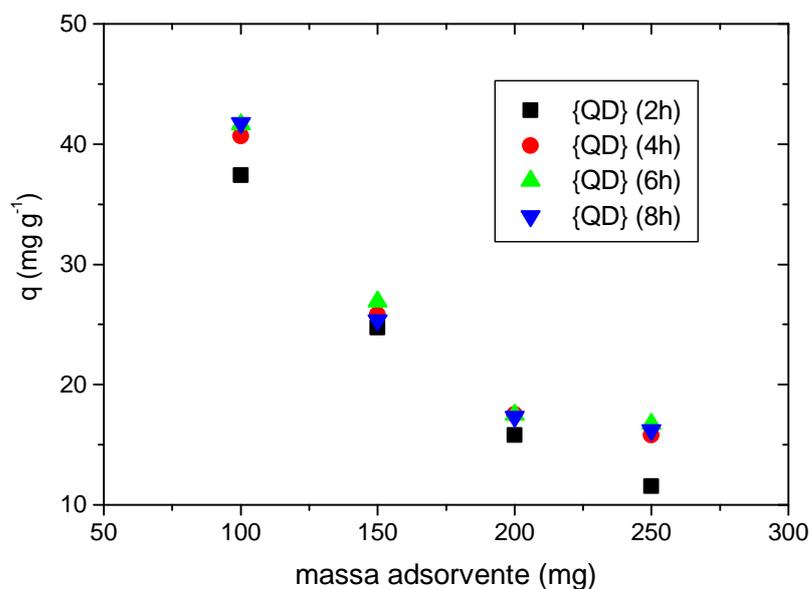


Figura 4. Estudo de massa de adsorvente utilizando carvão ativado, $T = 25^\circ\text{C}$, $C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$, 150 rpm, tempo de contato = 2, 4, 6 e 8 horas. (q = quantidade de corante adsorvido em mg L^{-1}).

3.2.2 Cinética de adsorção

Nos pH 3,0, pH 7,0 e pH 9,0, foram realizadas cinéticas a fim de se determinar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio. Para isto, relacionou-se o decaimento da concentração de corante em função do tempo para os três pHs (Figura 5).

torno de 42 mg g^{-1} (Figura 4). A partir de uma massa de 200 mg observa-se que os valores da quantidade adsorvida permanecem praticamente constantes, em torno de 17 mg g^{-1} . Pela análise da figura 4, o tempo ótimo de contato entre o corante e o carvão foi estabelecido em seis (6) horas, visto que esse foi o tempo onde 100 mg de carvão adsorvem uma quantidade maior de corante.

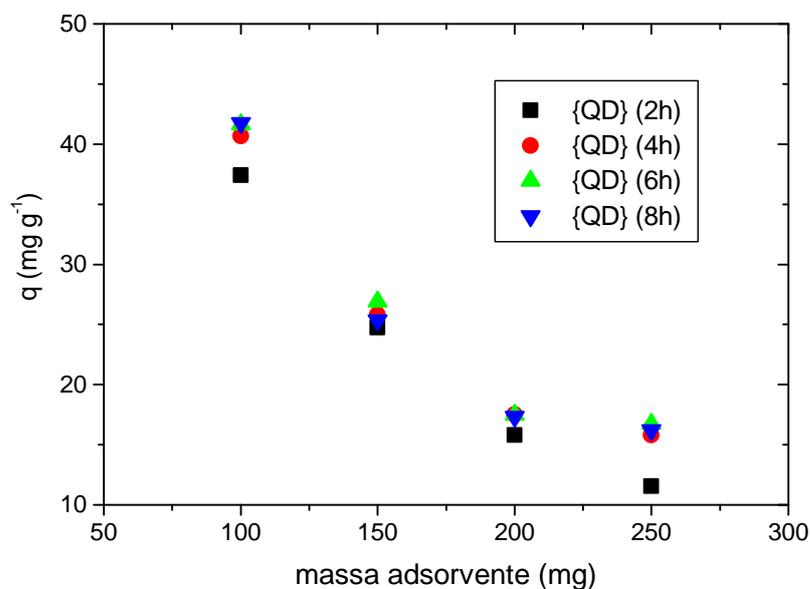


Figura 4. Estudo de massa de adsorvente utilizando carvão ativado, $T = 25^\circ\text{C}$, $C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$, 150 rpm, tempo de contato = 2, 4, 6 e 8 horas. (q = quantidade de corante adsorvido em mg L^{-1}).

3.2.2 Cinética de adsorção

Nos pH 3,0, pH 7,0 e pH 9,0, foram realizadas cinéticas a fim de se determinar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio. Para isto, relacionou-se o decaimento da concentração de corante em função do tempo para os três pHs (Figura 5).

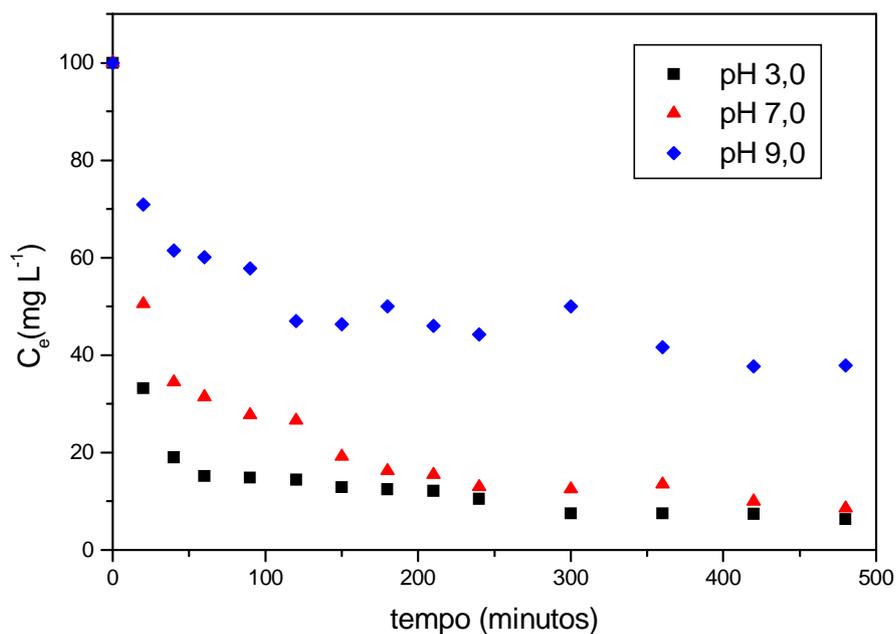


Figura 5. Cinética de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo, utilizando carvão ativado, pHs 3,0, 7,0 e 9,0, $T=25^{\circ}\text{C}$, 150rpm, $C_0=100\text{ mg L}^{-1}$ e tempo de contato = 8 horas. C_e = concentração do corante no equilíbrio (mg g^{-1}).

Pela análise das curvas que representam a concentração de corante na fase líquida em função do tempo, observa-se que para uma concentração de equilíbrio inicial de corante de 100 mg L^{-1} , para todos os pHs estudados que o processo de adsorção corante/carvão, segundo o comportamento cinético acima, pode ser dividido em duas etapas. Na primeira etapa, entre zero e 40 minutos, para todos valores de pHs a concentração de equilíbrio inicial diminui rapidamente, indicando uma rápida interação do corante com o carvão ativado no sentido do estabelecimento do equilíbrio, o qual é atingido na etapa seguinte, após os tempos de contato de 70 minutos, 180 minutos e 350 minutos para os pH 3,0, pH 7,0 e pH 9,0, respectivamente. Diferentemente do que é observado em outros sólidos adsorventes como as zeólitas⁸ onde o equilíbrio é alcançado em períodos de tempos tão elevados como 24h, tem-se aqui uma indicação que os sítios de adsorção do carvão ativado estão bastante acessíveis. A retenção de corantes pelo carvão ativado envolve várias forças atrativas, como troca iônica, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações covalentes⁹.

Possivelmente, após os instantes iniciais da adsorção, a velocidade de adsorção diminui, devido a difusão do soluto na estrutura interna do adsorvente.

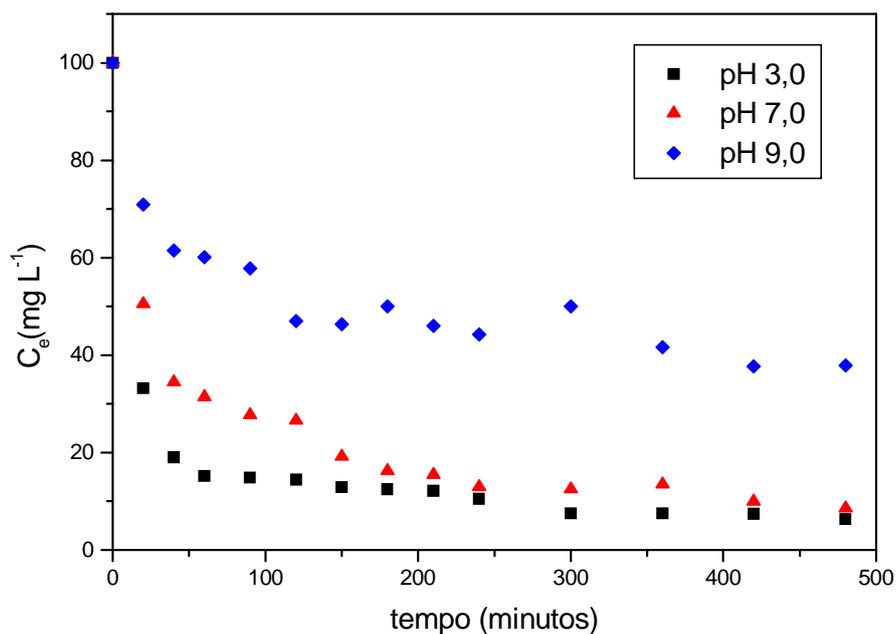


Figura 5. Cinética de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo, utilizando carvão ativado, pHs 3,0, 7,0 e 9,0, $T=25^{\circ}\text{C}$, 150rpm, $C_0=100\text{ mg L}^{-1}$ e tempo de contato = 8 horas. C_e = concentração do corante no equilíbrio (mg g^{-1}).

Pela análise das curvas que representam a concentração de corante na fase líquida em função do tempo, observa-se que para uma concentração de equilíbrio inicial de corante de 100 mg L^{-1} , para todos os pHs estudados que o processo de adsorção corante/carvão, segundo o comportamento cinético acima, pode ser dividido em duas etapas. Na primeira etapa, entre zero e 40 minutos, para todos valores de pHs a concentração de equilíbrio inicial diminui rapidamente, indicando uma rápida interação do corante com o carvão ativado no sentido do estabelecimento do equilíbrio, o qual é atingido na etapa seguinte, após os tempos de contato de 70 minutos, 180 minutos e 350 minutos para os pH 3,0, pH 7,0 e pH 9,0, respectivamente. Diferentemente do que é observado em outros sólidos adsorventes como as zeólitas⁸ onde o equilíbrio é alcançado em períodos de tempos tão elevados como 24h, tem-se aqui uma indicação que os sítios de adsorção do carvão ativado estão bastante acessíveis. A retenção de corantes pelo carvão ativado envolve várias forças atrativas, como troca iônica, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações covalentes⁹.

Possivelmente, após os instantes iniciais da adsorção, a velocidade de adsorção diminui, devido a difusão do soluto na estrutura interna do adsorvente.

Assim, a distribuição do tamanho de poros influencia na difusividade efetiva, considerando-se a possibilidade do corante se difundir nos macros, mesos e microporos ¹⁰.

Observa-se ainda que para os pH 3,0, pH 7,0 e pH 9,0 a remoção do corante foi de 93,61%, 91,52% e 62,10%, respectivamente. Logo, relacionando os dados encontrados durante o ensaio cinético pode ser observado que o meio ácido é capaz de potencializar a cinética adsorptiva, apresentando uma maior capacidade de retenção.

Os dados experimentais foram ajustados de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem: $(t/q_t) = 1/k_2q_e^2 + [1/(q_e)t]$, para os três pHs, (Figura 6).

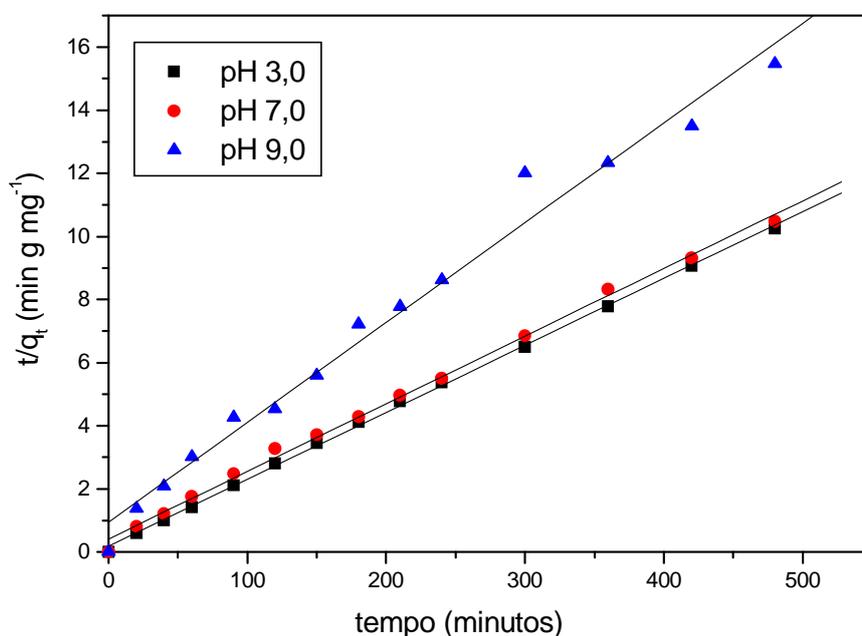


Figura 6. Interpretação cinética para o processo de adsorção, sendo $C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$ para (■) pH 3,0, (♦) pH 7,0 e (▲) pH 9,0. (q_t = quantidade adsorvida no tempo t , q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio).

Os resultados sugerem que o mecanismo de pseudo segunda ordem é então predominante e que a adsorção depende das quantidades de corante adsorvidas pela superfície do carvão ativado em um tempo qualquer (t) e no equilíbrio (t_e). É interessante assinalar que poluentes orgânicos geralmente decaem por processos de segunda ordem, sendo essa a razão pela qual é necessário um longo tempo para que suas concentrações caiam a valores aceitáveis ⁵.

Assim, a distribuição do tamanho de poros influencia na difusividade efetiva, considerando-se a possibilidade do corante se difundir nos macros, mesos e microporos ¹⁰.

Observa-se ainda que para os pH 3,0, pH 7,0 e pH 9,0 a remoção do corante foi de 93,61%, 91,52% e 62,10%, respectivamente. Logo, relacionando os dados encontrados durante o ensaio cinético pode ser observado que o meio ácido é capaz de potencializar a cinética adsortiva, apresentando uma maior capacidade de retenção.

Os dados experimentais foram ajustados de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem: $(t/q_t) = 1/k_2q_e^2 + [1/(q_e)t]$, para os três pHs, (Figura 6).

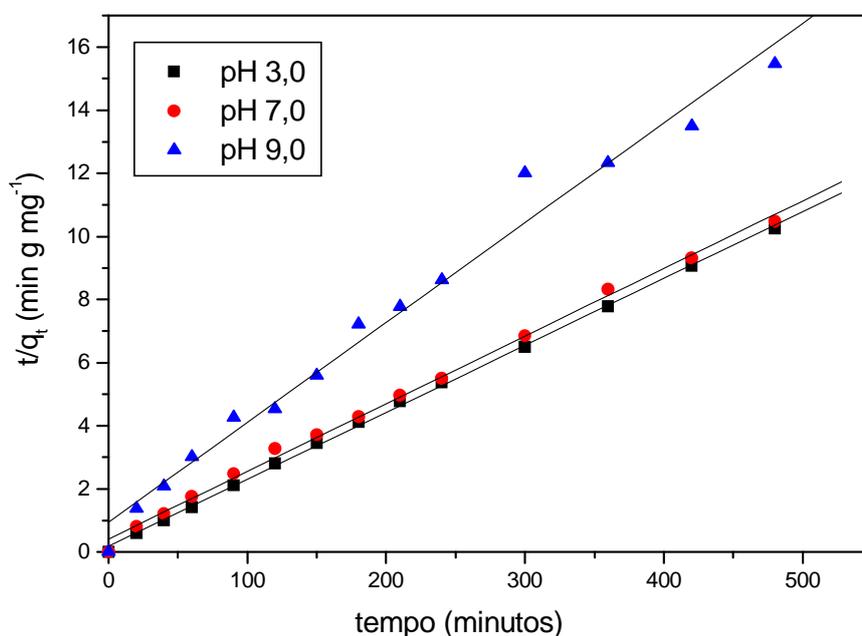


Figura 6. Interpretação cinética para o processo de adsorção, sendo $C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$ para (■) pH 3,0, (♦) pH 7,0 e (▲) pH 9,0. (q_t = quantidade adsorvida no tempo t , q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio).

Os resultados sugerem que o mecanismo de pseudo segunda ordem é então predominante e que a adsorção depende das quantidades de corante adsorvidas pela superfície do carvão ativado em um tempo qualquer (t) e no equilíbrio (t_e). É interessante assinalar que poluentes orgânicos geralmente decaem por processos de segunda ordem, sendo essa a razão pela qual é necessário um longo tempo para que suas concentrações caiam a valores aceitáveis ⁵.

Os valores das constantes de velocidades (k_2) e quantidades adsorvidas no equilíbrio (q_e) nas soluções com pH 3,0, pH 7,0 e pH 9,0 foram de $k_2 = 0,00239 \text{ g mg}^{-1} \text{ min.}^{-1}$ ($R = 0,9996$), $q_e = 47,16 \text{ mg g}^{-1}$; $k_2 = 0,00112 \text{ g mg}^{-1} \text{ min.}^{-1}$ ($R = 0,9986$), $q_e = 46,56 \text{ mg g}^{-1}$ e $k_2 = 0,00105 \text{ g mg}^{-1} \text{ min.}^{-1}$ ($R = 0,9917$), $q_e = 31,63 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Observa-se que os valores de q_e obtidos pela equação de pseudo-segunda ordem estão de acordo com os valores de q_e obtidos experimentalmente (figura 7), o que também confirma a validade desse método em relação aos carvões avaliados. Verifica-se também um aumento da constante de velocidade com a diminuição do pH.

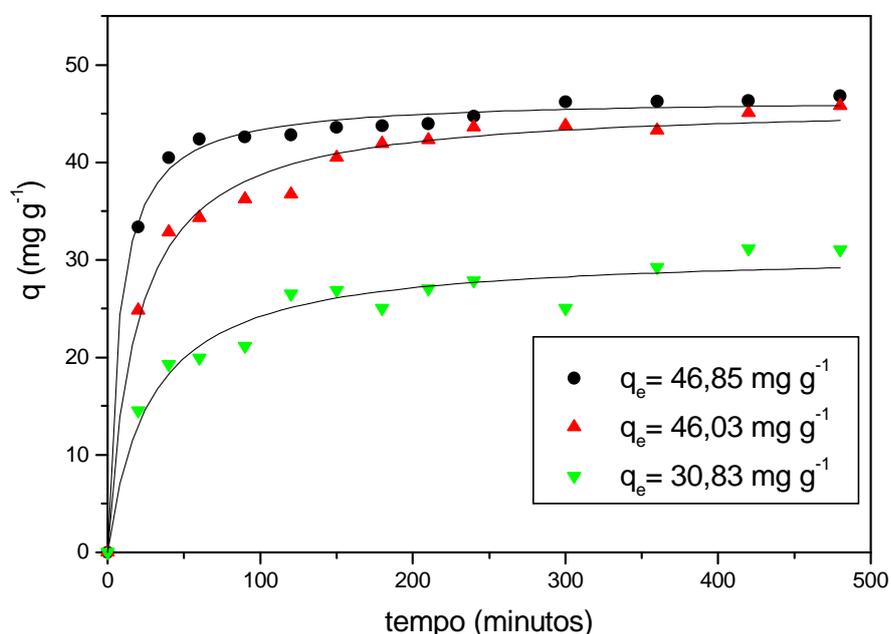


Figura 7. Gráfico da quantidade adsorvida (q) em função do tempo, sendo $C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$ para (◆) pH 3,0, (▲) pH 7,0 e (▼) pH 9,0. (q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio em mg g^{-1}).

3.2.3 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção ou de equilíbrio é definida como a razão entre a concentração do adsorvato na fase líquida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, à temperatura constante⁵.

Os valores das constantes de velocidades (k_2) e quantidades adsorvidas no equilíbrio (q_e) nas soluções com pH 3,0, pH 7,0 e pH 9,0 foram de $k_2 = 0,00239 \text{ g mg}^{-1} \text{ min.}^{-1}$ ($R = 0,9996$), $q_e = 47,16 \text{ mg g}^{-1}$; $k_2 = 0,00112 \text{ g mg}^{-1} \text{ min.}^{-1}$ ($R = 0,9986$), $q_e = 46,56 \text{ mg g}^{-1}$ e $k_2 = 0,00105 \text{ g mg}^{-1} \text{ min.}^{-1}$ ($R = 0,9917$), $q_e = 31,63 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Observa-se que os valores de q_e obtidos pela equação de pseudo-segunda ordem estão de acordo com os valores de q_e obtidos experimentalmente (figura 7), o que também confirma a validade desse método em relação aos carvões avaliados. Verifica-se também um aumento da constante de velocidade com a diminuição do pH.

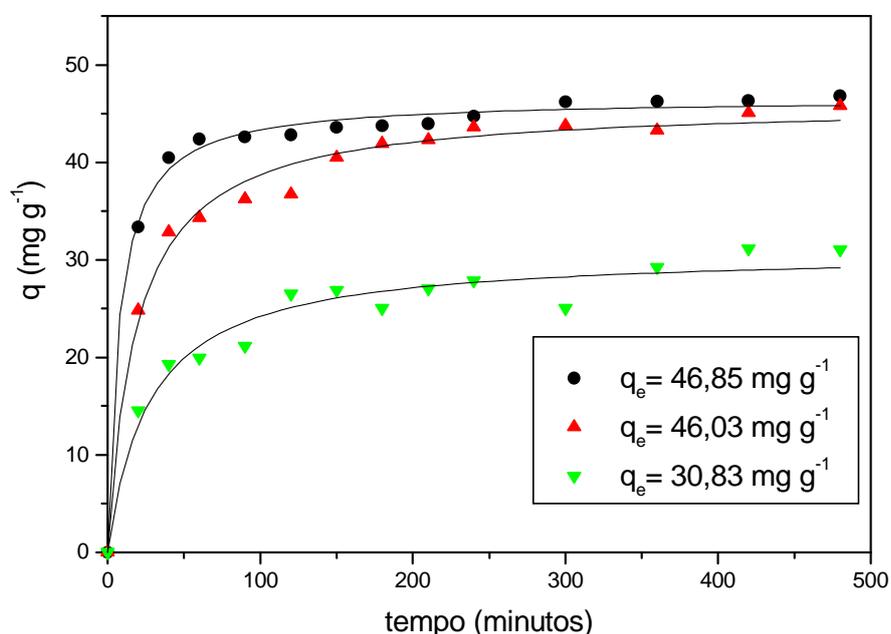


Figura 7. Gráfico da quantidade adsorvida (q) em função do tempo, sendo $C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$ para (◆) pH 3,0, (▲) pH 7,0 e (▼) pH 9,0. (q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio em mg g^{-1}).

3.2.3 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção ou de equilíbrio é definida como a razão entre a concentração do adsorvato na fase líquida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, à temperatura constante⁵.

A figura 8 representa a curva de concentração do adsorvato na fase sólida (q) versus a concentração do adsorvato na fase líquida (C_e), obtida em pH 7. As isotermas para o pH 3,0 e pH 9,0 não foram estudadas, pois os efluentes de indústrias alimentícias possuem um pH mais próximo do neutro.

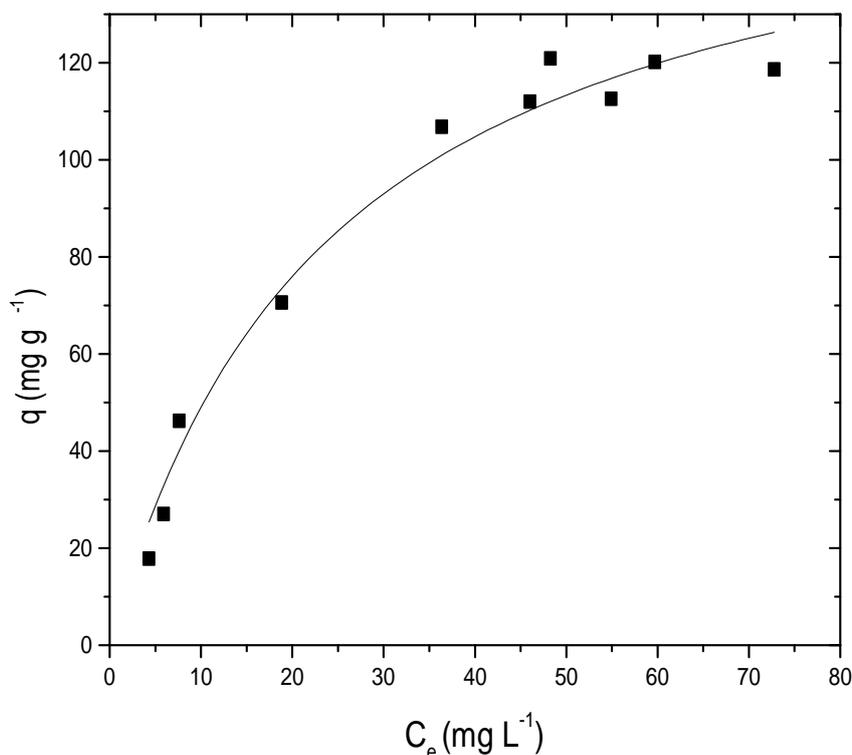


Figura 8. Isoterma de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo em pH 7,0, utilizando 100 mg de carvão ativado, $T=25^\circ\text{C}$, 100rpm e tempo de contato = 5 horas. (q = quantidade de corante adsorvida em mg g^{-1} de carvão ativado; C_e = concentração de corante em equilíbrio na solução, em mg L^{-1}).

Observa-se pelo gráfico que a quantidade de corante adsorvido atinge seu valor máximo em torno de 123 mg de corante por grama de carvão ativado.

A escolha do modelo de isoterma foi feita através do melhor ajuste dos dados experimentais, isto é, pelo coeficiente de correlação linear.

Neste estudo, a curva de adsorção se aproximou do modelo proposto por Langmuir e, portanto, foi analisada segundo este modelo.

A linearização para essa isoterma foi obtida a partir da equação 2, visto que foi o melhor ajuste da equação de Langmuir em função do coeficiente de correlação (Figura 9).

A figura 8 representa a curva de concentração do adsorvato na fase sólida (q) versus a concentração do adsorvato na fase líquida (C_e), obtida em pH 7. As isotermas para o pH 3,0 e pH 9,0 não foram estudadas, pois os efluentes de indústrias alimentícias possuem um pH mais próximo do neutro.

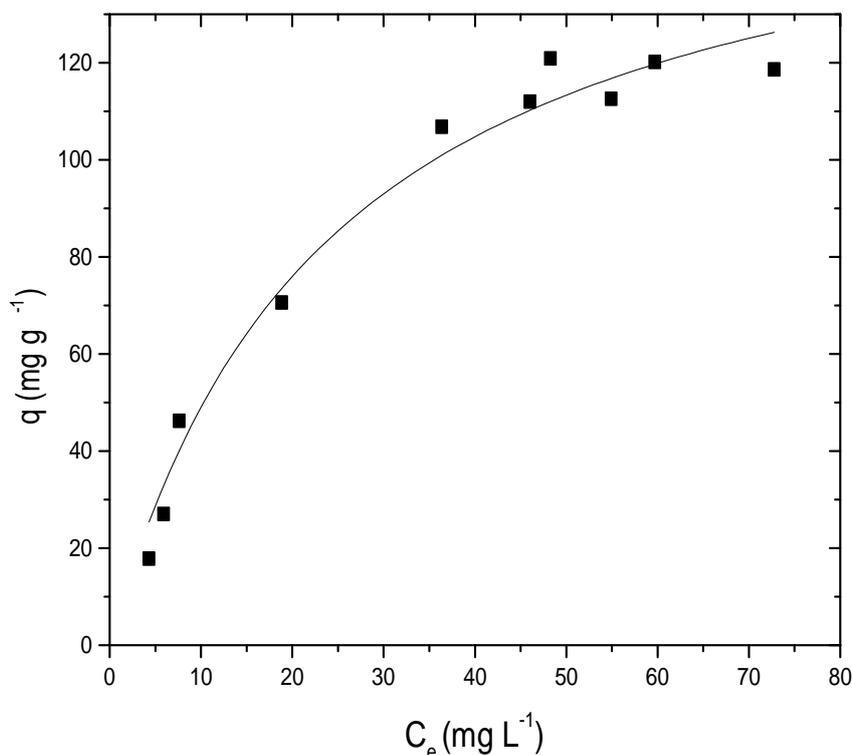


Figura 8. Isoterma de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo em pH 7,0, utilizando 100 mg de carvão ativado, $T=25^\circ\text{C}$, 100rpm e tempo de contato = 5 horas. (q = quantidade de corante adsorvida em mg g^{-1} de carvão ativado; C_e = concentração de corante em equilíbrio na solução, em mg L^{-1}).

Observa-se pelo gráfico que a quantidade de corante adsorvido atinge seu valor máximo em torno de 123 mg de corante por grama de carvão ativado.

A escolha do modelo de isoterma foi feita através do melhor ajuste dos dados experimentais, isto é, pelo coeficiente de correlação linear.

Neste estudo, a curva de adsorção se aproximou do modelo proposto por Langmuir e, portanto, foi analisada segundo este modelo.

A linearização para essa isoterma foi obtida a partir da equação 2, visto que foi o melhor ajuste da equação de Langmuir em função do coeficiente de correlação (Figura 9).

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{eq. 2})$$

onde:

C_e = concentração de equilíbrio em mg L^{-1} na solução;

q = quantidade de corante adsorvido em mg g^{-1} ;

K = constante de equilíbrio de adsorção;

q_m = capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} .

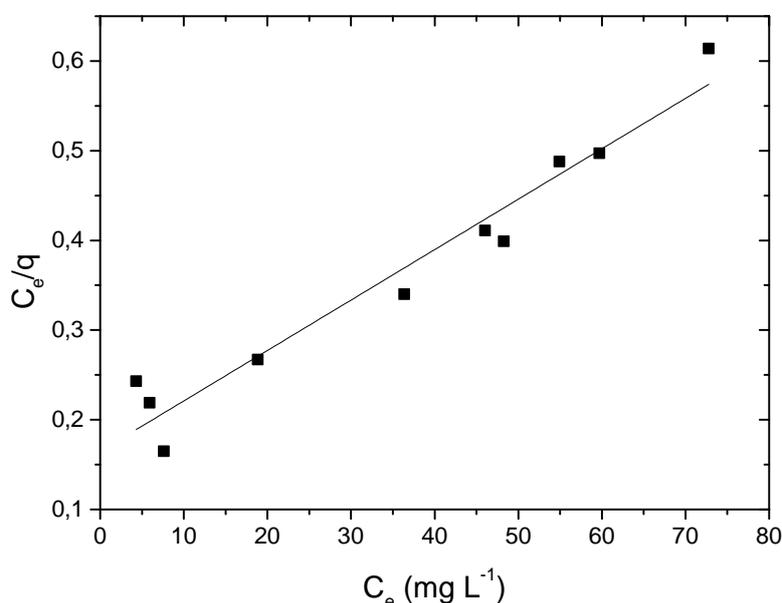


Figura 9. Linearização da isoterma de Langmuir para o corante Amarelo Crepúsculo, pH 7,0, utilizando 100 mg de carvão ativado, $T=25^{\circ}\text{C}$, 100rpm e tempo de contato = 5 horas. (q = quantidade de corante adsorvida em mg g^{-1} de carvão ativado; C_e = concentração de corante em equilíbrio na solução, em mg L^{-1}). Coeficiente de correlação= 0,9742.

A partir do gráfico da C_e/q versus C_e , se obteve o valor da capacidade máxima de adsorção (C_m), que foi de $177,90 \text{ mg g}^{-1}$ (miligrama do corante por grama de adsorvente).

Tomando-se como parâmetro a adsorção do corante Preto B Remazol pelo carvão ativado obtido do mesocarpo do coco, cujo valor para a capacidade máxima de adsorção segundo Junior et al.¹¹ foi de 143 mg g^{-1} a 25°C ; para a adsorção do corante Brilhante Azul Ácido pelo carvão ativado, cuja capacidade máxima de adsorção segundo Kavitha et al.¹² foi de $15,24 \text{ mg g}^{-1}$ 25°C ; para a capacidade

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{eq. 2})$$

onde:

C_e = concentração de equilíbrio em mg L^{-1} na solução;

q = quantidade de corante adsorvido em mg g^{-1} ;

K = constante de equilíbrio de adsorção;

q_m = capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} .

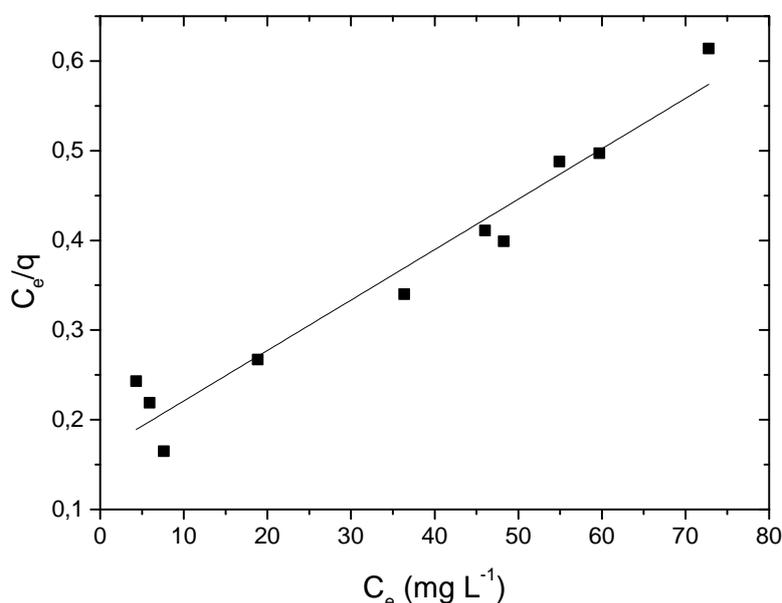


Figura 9. Linearização da isoterma de Langmuir para o corante Amarelo Crepúsculo, pH 7,0, utilizando 100 mg de carvão ativado, $T=25^{\circ}\text{C}$, 100rpm e tempo de contato = 5 horas. (q = quantidade de corante adsorvida em mg g^{-1} de carvão ativado; C_e = concentração de corante em equilíbrio na solução, em mg L^{-1}). Coeficiente de correlação= 0,9742.

A partir do gráfico da C_e/q versus C_e , se obteve o valor da capacidade máxima de adsorção (C_m), que foi de $177,90 \text{ mg g}^{-1}$ (miligrama do corante por grama de adsorvente).

Tomando-se como parâmetro a adsorção do corante Preto B Remazol pelo carvão ativado obtido do mesocarpo do coco, cujo valor para a capacidade máxima de adsorção segundo Junior et al.¹¹ foi de 143 mg g^{-1} a 25°C ; para a adsorção do corante Brilhante Azul Ácido pelo carvão ativado, cuja capacidade máxima de adsorção segundo Kavitha et al.¹² foi de $15,24 \text{ mg g}^{-1}$ 25°C ; para a capacidade

máxima de adsorção do corante Violeta Ácido 17, adsorvido pelo carvão ativado obtido a partir de sementes de girassol que segundo Thinakaran et al.¹³ o valor encontrado foi de 116,27 mg g⁻¹ a 25°C e ainda para a adsorção de corantes aniônicos, segundo Chiou et al.¹⁴, que utilizaram o polímero quitosana e cujo valor das capacidades máximas de adsorção variaram de 19,11 mg g⁻¹ a 24,98 mg g⁻¹ a 25°C, observa-se que o carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssego apresentou maior capacidade de adsorção para o corante Amarelo Crepúsculo, indicando a qualidade do carvão ativado produzido a partir desta matéria prima.

máxima de adsorção do corante Violeta Ácido 17, adsorvido pelo carvão ativado obtido a partir de sementes de girassol que segundo Thinakaran et al.¹³ o valor encontrado foi de 116,27 mg g⁻¹ a 25°C e ainda para a adsorção de corantes aniônicos, segundo Chiou et al.¹⁴, que utilizaram o polímero quitosana e cujo valor das capacidades máximas de adsorção variaram de 19,11 mg g⁻¹ a 24,98 mg g⁻¹ a 25°C, observa-se que o carvão ativado obtido a partir de caroços de pêssego apresentou maior capacidade de adsorção para o corante Amarelo Crepúsculo, indicando a qualidade do carvão ativado produzido a partir desta matéria prima.

4 CONCLUSÕES

Após os estudos de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo utilizando carvão ativado do caroço de pêsego pode-se considerar que:

- a cinética de adsorção para o corante Amarelo Crepúsculo se ajusta bem ao modelo de pseudo-segunda ordem, e que o equilíbrio de adsorção foi atingido em torno de 70, 180 e 350 minutos para os pH 3,0, pH 7,0 e pH 9,0, respectivamente.
- para os pH 3,0; pH 7,0 e pH 9,0 a remoção do corante foi de 93,61%, 91,52% e 62,10% e as quantidades adsorvidas no equilíbrio (q_e) foram $46,85 \text{ mg g}^{-1}$, $46,03 \text{ mg g}^{-1}$ e $30,83 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, estando de acordo com os valores obtidos a partir da equação cinética;
- as isotermas de adsorção demonstram que a curva obtida para a adsorção do corante Amarelo Crepúsculo em carvão ativado segue um comportamento típico do modelo proposto por Langmuir, sendo a capacidade máxima de adsorção encontrada para este corante de $177,90 \text{ mg g}^{-1}$.
- o carvão ativado de caroços de pêsegos apresenta alta capacidade de adsorção do corante amarelo crepúsculo quando comparado com outros adsorventes, demonstrando a viabilidade da utilização desta nova matéria prima.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KUNZ, A. **Remediação de Efluente Têxtil: Combinação entre processo químico (ozônio) e biológico (*P. Chrysosporium*)**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas-SP, 1999.
2. GUARATINI, C. C. T.; ZANONI, M. V. B. "**Corantes Têxteis**", Química Nova, 2000, p. 71-78.
3. MC MURRY, J. **Química Orgânica**, volume 2. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 348-349, 1997.

4 CONCLUSÕES

Após os estudos de adsorção do corante Amarelo Crepúsculo utilizando carvão ativado do caroço de pêsego pode-se considerar que:

- a cinética de adsorção para o corante Amarelo Crepúsculo se ajusta bem ao modelo de pseudo-segunda ordem, e que o equilíbrio de adsorção foi atingido em torno de 70, 180 e 350 minutos para os pH 3,0, pH 7,0 e pH 9,0, respectivamente.
- para os pH 3,0; pH 7,0 e pH 9,0 a remoção do corante foi de 93,61%, 91,52% e 62,10% e as quantidades adsorvidas no equilíbrio (q_e) foram $46,85 \text{ mg g}^{-1}$, $46,03 \text{ mg g}^{-1}$ e $30,83 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, estando de acordo com os valores obtidos a partir da equação cinética;
- as isotermas de adsorção demonstram que a curva obtida para a adsorção do corante Amarelo Crepúsculo em carvão ativado segue um comportamento típico do modelo proposto por Langmuir, sendo a capacidade máxima de adsorção encontrada para este corante de $177,90 \text{ mg g}^{-1}$.
- o carvão ativado de caroços de pêsegos apresenta alta capacidade de adsorção do corante amarelo crepúsculo quando comparado com outros adsorventes, demonstrando a viabilidade da utilização desta nova matéria prima.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KUNZ, A. **Remediação de Efluente Têxtil: Combinação entre processo químico (ozônio) e biológico (*P. Chrysosporium*)**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas-SP, 1999.
2. GUARATINI, C. C. T.; ZANONI, M. V. B. "**Corantes Têxteis**", Química Nova, 2000, p. 71-78.
3. MC MURRY, J. **Química Orgânica**, volume 2. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 348-349, 1997.

4. MULTON, J. L. **Aditivos y auxiliares de fabricacion em las industrias agroalimentarias**. Editorial ACRIBIA, S.A. Zaragoza, p.680, 1988.
5. ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-Química**: volume 3. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
6. FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFÃO, J. J. M. Modification of the Surface Chemistry on Activated Carbons. **Carbon**, v. 37, p.1383, 1999.
7. COLOUR INDEX. 3. ed. The Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colourists, London, 1971.
8. CARVALHO, W. A.; JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D. Removal of toxic metals from wastewater. **J. Colloid Interface Sci.**, v.281, p.424-431, 2005.
9. MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents. IV Silica equilibria and column studies, **Water Research**. v. 14, p. 21- 27,1980.
10. PEELL R. G.; BENEDEK, A.; CROWE, C. M. Branched pore kinetic model for activated carbon adsorption, **AIChE Journal**, v. 27, p. 26-32,1981.
11. JÚNIOR, E. C. A. Remoção do corante reativo remazol black b por carvão ativado do mesocarpo coco verde, **22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Joinville, Santa Catarina, 2003.
12. KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, n. 3, p. 453-461, 2008.
13. THINAKARAN, N.; BASKARALINGAM, P.; PULIKESI, M.; PANNEERSELVAM, P.; SIVANESAN, S. Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2-3, p. 316-322, 2008
14. CHIOU, M. S.; HO, P. Y.; LI, H. Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. **Dyes and Pigments**, v. 60, n.1, p.69-84, 2004.

4. MULTON, J. L. **Aditivos y auxiliares de fabricacion em las industrias agroalimentarias**. Editorial ACRIBIA, S.A. Zaragoza, p.680, 1988.
5. ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-Química**: volume 3. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
6. FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFÃO, J. J. M. Modification of the Surface Chemistry on Activated Carbons. **Carbon**, v. 37, p.1383, 1999.
7. COLOUR INDEX. 3. ed. The Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colourists, London, 1971.
8. CARVALHO, W. A.; JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D. Removal of toxic metals from wastewater. **J. Colloid Interface Sci.**, v.281, p.424-431, 2005.
9. MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents. IV Silica equilibria and column studies, **Water Research**. v. 14, p. 21- 27,1980.
10. PEELL R. G.; BENEDEK, A.; CROWE, C. M. Branched pore kinetic model for activated carbon adsorption, **AIChE Journal**, v. 27, p. 26-32,1981.
11. JÚNIOR, E. C. A. Remoção do corante reativo remazol black b por carvão ativado do mesocarpo coco verde, **22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Joinville, Santa Catarina, 2003.
12. KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, n. 3, p. 453-461, 2008.
13. THINAKARAN, N.; BASKARALINGAM, P.; PULIKESI, M.; PANNEERSELVAM, P.; SIVANESAN, S. Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2-3, p. 316-322, 2008
14. CHIOU, M. S.; HO, P. Y.; LI, H. Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. **Dyes and Pigments**, v. 60, n.1, p.69-84, 2004.