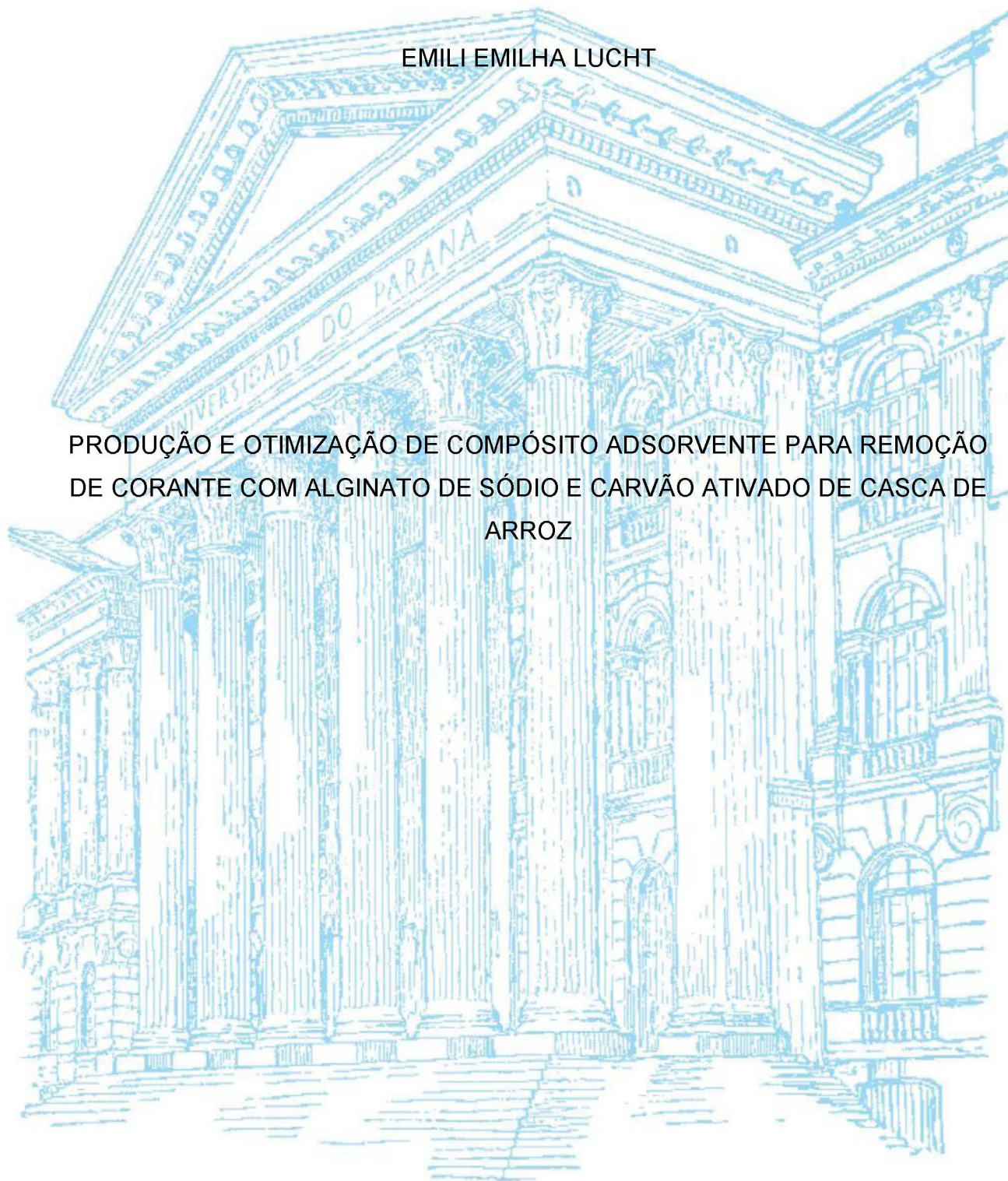


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EMILI EMILHA LUCHT

PRODUÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE COMPÓSITO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO
DE CORANTE COM ALGINATO DE SÓDIO E CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE
ARROZ



CURITIBA

2019

EMILI EMILHA LUCHT

PRODUÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE COMPÓSITO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO
DE CORANTE COM ALGINATO DE SÓDIO E CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE
ARROZ

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Regina Maria Matos Jorge

Coorientador: Prof. Dr. Alvaro Luiz Mathias

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

L936p

Lucht, Emili Emilha

Produção e otimização de compósito adsorvente para remoção de corante com alginato de sódio e carvão ativado de casca de arroz [recurso eletrônico] / Emili Emilha Lucht – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial.
Orientadora: Regina Maria Matos Jorge
Coorientador: Alvaro Luiz Mathias

1. Carvão ativado. 2. Casca de arroz. 3. Corantes (Azul de Metileno). I. Universidade Federal do Paraná. II. Jorge, Regina Maria Matos. III. Mathias, Alvaro Luiz. IV. Título.

CDD: 674.84

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MEIO AMBIENTE
URBANO E INDUSTRIAL - 40001016057P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **EMILHA LUCHT** intitulada: **PRODUÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE COMPÓSITO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CORANTE COM ALGINATO DE SÓDIO E CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE ARROZ**, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 20 de Novembro de 2019.

ALVARO LUIZ MATHIAS

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

MICHELLE ROSSANA FERREIRA VAZ

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE)

ARION ZANDONÁ FILHO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico a Deus, ao meu esposo, a minha família, e a todos os professores e pessoas que me inspiraram a sempre buscar e compartilhar conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu marido que esteve sempre presente, me motivando a buscar meus sonhos e a mudar o mundo, através das ações competentes a mim. Érico, meu amor, você foi essencial nessa jornada.

Agradeço a minha mãe que me ajudou de maneiras diversas durante esses dois anos de mestrado e mais de vinte anos de estudo. Obrigada por me incentivar a querer ir além, a estudar, a aprender e a voar. Obrigada por me encher de carinho, amor e vontade. Você é um exemplo de persistência e compaixão. Agradeço também ao meu querido papai, que sempre insistiu, ao lado de minha mãe, para nos prover de educação. Obrigada pelos tantos sacrifícios que tiveram para garantir que sempre pudéssemos ter ótimas condições de estudo.

Agradeço a minha família e amigos pelo amor e compreensão nesses anos de maior afastamento em busca dos meus objetivos. Obrigada meus queridos irmãos, Evelin e Horst, por terem trilhado um caminho a frente e mostrarem tantas possibilidades. Vocês são minha inspiração e tenho muita admiração por vocês. Obrigada também a essa segunda família que me acolheu com tanto amor, Priscila, Carlos, Vitor e Stefhani. Agradeço pelas reflexões e momentos deliciosos, muitas vezes partilhados em uma refeição.

Obrigada também aos meus queridos amigos, Lisi, Kátia, Mari, Ana Julia, Ana Luisa, Guilherme, Paulo, Camacho, Klay, e tantos outros; o bom humor, carinho, motivação, paciência de vocês foi fundamental. Agradeço aos amigos do trabalho que me motivaram a continuar estudando, desenvolvendo o lado acadêmico e, principalmente, me animando na reta final da entrega. Obrigada especialmente ao Fernando, a Cris, a Gloria, e a tantos outros que me ajudaram a ter energia e persistir.

Agradeço a minha orientadora Regina Jorge e coorientador Alvaro Mathias pelo apoio na elaboração do tema, planejamento e discussões além de me motivarem profissionalmente e pessoalmente.

Agradeço a Bianca Cristina de Sousa, Emanuele Orsola Zancan e Juliana Ribeiro pelo esforço e dedicação para realização dos ensaios de adsorção.

Agradeço ao meu amigo Fillemon Edillyn da Silva Bampirra Alves pela disponibilidade, apoio e compreensão de como trabalhar com a ferramenta Origin.

Ao Laboratório de Tecnologia Inorgânica e de Cerâmica do Departamento de Engenharia Química sob responsabilidade da professora Arislete Dantas de Aquino e ao técnico Walderson Klitzke.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica, laboratório multiusuário da UFPR, pelas análises de MEV e EDS realizadas pelo técnico Deonir Agustini.

Ao Laboratório de termodinâmica e operações de separação, sob responsabilidade da professora Luciana Igarashi Mafra e por toda a disponibilidade das técnicas Danielle Wisniewski Zelinski para realização das análises de adsorção de azul de metileno, disponibilizando o shaker.

Ao Laboratório de Engenharia Bioquímica e de Biotecnologia termodinâmica, sob responsabilidade da professora Michele Rigon Spier e por toda a disponibilidade e motivação da doutoranda Luana Cristina Paludo para disponibilização do shaker e o espectrofotômetro para realização das análises de adsorção de azul de metileno.

Ao PPGMAUI pela oportunidade única concedida e possibilitada pela parceria entre a UFPR, a Universidade de Stuttgart e o SENAI-PR.

Aos demais, que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho e com a minha formação.

*One child, one teacher, one book,
one pen can change the world.*

Malala Yousafzai

RESUMO

O beneficiamento do arroz gera cerca de 20% de cascas de arroz, as quais são utilizadas em aplicações de baixo valor agregado, como combustível ou ração animal. Por outro lado, sua utilização como um precursor de carvão ativado é interessante devido a sua baixa umidade, alta quantidade de carbono e baixo conteúdo de cinzas. Este carvão ativado pode ser utilizado para tratamento de efluentes, sendo mais atrativo economicamente comparado com outros tratamentos existentes (oxidação avançada, osmose reversa, biotecnologia) pois emprega um resíduo industrial. O objetivo deste estudo foi produzir de forma otimizada o carvão e avaliar sua eficiência de adsorção tendo sido usado azul de metileno como adsorvato modelo. Aditivamente, um compósito foi criado na forma de esferas de alginato contendo o carvão. As cascas de arroz foram utilizadas como matéria-prima para obtenção de um carvão ativado de baixo-custo com ativação química com KOH. Foi realizado um planejamento fatorial completo com 3^2 ponto central a fim de otimizar a adsorção em relação a temperatura e o tempo de ativação. As condições de produção otimizada de carvão ativado foram de 500°C e 60 min, o que permitiu a remoção de 89% de adsorvato, sendo que a área superficial BET de $4,580\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Para superar a alta perda de carga devido à forma granular ou em pó do carvão ativado, foi realizada sua imobilização em esferas de alginato de sódio. A partir deste compósito formado, compósito de carvão ativado de casca de arroz e alginato de sódio, CCAAS, foram realizados estudos complementares de adsorção. As condições ótimas encontradas para a adsorção são de $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de CCAAS e pH igual a 8 para a solução de azul de metileno. O comportamento de adsorção foi melhor ajustado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,984$) e pelo modelo de isoterma de Sips ($R^2 > 0,988$). A capacidade adsortiva reduziu com o aumento da temperatura, indicando um processo exotérmico e o CCAAS pode ser reutilizado por até 5 vezes consecutivas mantendo a eficiência de adsorção maior que 70%.

Palavras-chave: Casca de arroz. Azul de Metileno. Carvão Ativado. Alginato de sódio. Adsorção.

ABSTRACT

The rice processing generates 20 % of rice husks, which are used in low aggregated value, as fuels or animal feed. The rice husks usage as a precursor of activated carbon is interesting because of its low moisture content, high carbon content and low ash content. This activated carbon can be used for water waste treatment, which treatment is more attractive economically compared to existing others (advanced oxidation, reverse osmosis, biotechnology) as it employs an industrial waste. In this study, the rice husks were used as predecessor to obtain a low-cost activated carbon produced through chemical activation with KOH for methylene blue removal in aqueous solution. Additionally, an activated carbon and alginate beads (CCAAS) were produced, and its adsorption studied. A factorial experiment with central point 3^2 was applied to maximize the adsorption measured by the methylene blue number. The maximized activation conditions were 500°C and 60 min at 89% removal, with a BET surface area of 4,580 m².g⁻¹. To overcome the high pressure drop from the granular or powder form of the activated carbon, it was immobilized with sodium alginate. From the CCAAS, multiple adsorption studies were conducted. The optimum condition was found at 2 g.L⁻¹ of activated carbon to sodium alginate and methylene blue solution pH equal to 8. The kinetics were fitted to a pseudo-second order ($R^2 > 0,984$) and the isotherm adjusted best to the Sips Isotherm ($R^2 > 0,988$). Through the isotherm studies, the adsorptive capacity decreased with the temperature rise, which indicates an exothermic process. The CCAAS was reused for 5 consecutive times keeping its adsorption efficiency higher than 70 %.

Keywords: Rice husk. Methylene blue. Activated Carbon. Sodium alginate. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – RESUMO DO ESTUDO DESTE TRABALHO.....	22
FIGURA 2 – PRODUÇÃO AGRÍCOLA MUNDIAL.....	25
FIGURA 3 – PRODUÇÃO DE ARROZ MUNDIAL.....	25
FIGURA 4 – PRODUÇÃO AGRÍCOLA NACIONAL.....	26
FIGURA 5 – EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE ARROZ NO BRASIL SEM CANA DE AÇUCAR.....	27
FIGURA 6 – EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE ARROZ NO BRASIL.....	27
FIGURA 7 – PROCESSO DE BENEFICIAMENTO PRODUÇÃO DE ARROZ.....	28
FIGURA 8 – APLICAÇÕES DA CASCA DE ARROZ.....	29
FIGURA 9 – ESQUEMA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	30
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE DIFUSÃO.	32
FIGURA 11 – TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	35
FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE POROS DE UM CARVÃO ATIVADO.....	42
FIGURA 13 – PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DA CASCA DE ARROZ.....	53
FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PREPARAÇÃO DA CASCA DE ARROZ.....	55
FIGURA 15 – PRODUÇÃO DE CCAAS.....	58
FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CCAAS.	59
FIGURA 17 – CASCA DE ARROZ IN NATURA.....	65
FIGURA 18 – MEV DA CASCA DE ARROZ COM APROXIMAÇÃO DE 100 (A) E 5000 VEZES (B).....	67
FIGURA 19 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR PARA A SUPERFÍCIE EXTERNA DA CASCA DE ARROZ.....	67
FIGURA 20 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CASCA DE ARROZ.....	68
FIGURA 21 – GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS PARA PRODUÇÃO PORCENTUAL.....	69

FIGURA 22 – GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS PARA PRODUÇÃO PORCENTUAL SEM EFEITO TEMPERATURA PELO TEMPO DE ATIVAÇÃO.	70
FIGURA 23 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A PRODUÇÃO PORCENTUAL DE CARVÃO ATIVADO. ($R^2=0,9047$).	71
FIGURA 24 – VALORES OBSERVADOS CONTRA VALORES AJUSTADOS.....	71
FIGURA 25 – MEV DO CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CASCA DE ARROZ COM APROXIMAÇÃO DE 5000X.	74
FIGURA 26 – GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS PARA A ANÁLISE DA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO.	76
FIGURA 27 – GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS PARA A ANÁLISE DA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO SEM EFEITOS ABAIXO DA CONFIANÇA.....	77
FIGURA 28 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A REMOÇÃO DE CARVÃO ATIVADO. ($R^2=0,8641$).	78
FIGURA 29 – VALORES OBSERVADOS CONTRA VALORES AJUSTADOS.....	79
FIGURA 30 – CADINHOS APÓS QUEIMA EM TEMPERATURA DE ATIVAÇÃO DE 700°C.	80
FIGURA 31 – CADINHOS APÓS QUEIMA EM TEMPERATURA DE ATIVAÇÃO DE 900°C.	80
FIGURA 32 – CCAAS EM PLACA PETRI.	82
FIGURA 33 – CCAAS AO LADO DE RÉGUA.	82
FIGURA 34 – IMAGENS MEV DO CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE ARROZ E SEU COMPÓSITO COM ALGINATO.	83
FIGURA 35 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR PARA O CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DE ARROZ.	84
FIGURA 36 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR PARA O CCAAS.....	84
FIGURA 37 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ADSORVENTE NA ADSORÇÃO DE CCAAS.	86
FIGURA 38 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE CCAAS COM AZUL DE METILENO.	88
FIGURA 39 – ISOTERMAS DE CCAAS COMPLETA.....	90
FIGURA 40 – ISOTERMAS DE CCAAS NA FAIXA DE ATÉ 300 MG.L ⁻¹	91

FIGURA 41 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE CCAAS COM AZUL DE METILENO EM T = 25°C.....	92
FIGURA 42 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE CCAAS COM AZUL DE METILENO EM T = 35°C.....	92
FIGURA 43 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE CCAAS COM AZUL DE METILENO EM T = 45°C.....	93
FIGURA 44 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE CCAAS COM AZUL DE METILENO EM T = 55°C.....	93
FIGURA 45 – ANÁLISE DE REGENERAÇÃO DO CCAAS.....	96
FIGURA 46 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS RESULTADOS OBTIDOS NESTE ESTUDO.....	98

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – DIFERENÇAS ENTRE ADSORÇÃO QUÍMICA E FÍSICA.....	31
QUADRO 2 – ESTUDOS DE RESÍDUOS UTILIZADOS PARA PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO..	43
QUADRO 3 – REFERÊNCIAS DA LITERATURA PARA COMPÓSITOS UTILIZANDO AZUL DE METILENO COMO CORANTE EM MATRIZ DE ALGINATO.....	46
QUADRO 4 – ATIVAÇÃO QUÍMICA DE CASCA DE ARROZ.....	47
QUADRO 5 – CARACTERÍSTICAS DO AZUL DE METILENO.....	50
QUADRO 6 – PONTOS ÓTIMOS DE ACORDO COM ESTUDO DE PRODUÇÃO PORCENTUAL E REMOÇÃO ATRAVÉS DO NÚMERO DE AZUL DE METILENO.....	80

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – GERAÇÃO DE RESÍDUOS NA AGROINDÚSTRIA BRASILEIRA.	24
TABELA 2 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	56
TABELA 3 – PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO COM 3 ^o PONTO CENTRAL.	57
TABELA 4 – EFEITO DA DOSAGEM DE CCAAS NA ADSORÇÃO DO AUZL DE METILENO.....	62
TABELA 5 – EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DO AUZL DE METILENO.	62
TABELA 6 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO.....	63
TABELA 7 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO.....	63
TABELA 8 – COMPOSIÇÃO DE MATERIAIS PRECURSORES DE CARVÃO ATIVADO.	66
TABELA 9 – PRODUÇÃO PORCENTUAL DE CARVÃO ATIVADO DE ACORDO COM PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.	69
TABELA 10 – PRODUÇÃO PORCENTUALNA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE DIFERENTES RESÍDUOS VEGETAIS.....	72
TABELA 11 – ÁREA SUPERFICIAL BET DE RESÍDUOS DIVERSOS.	75
TABELA 12 – REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO COM CARVÃO ATIVADO DE ACORDO COM PLNEJAMENTO EXPERIMENTAL.	76
TABELA 13 – ÁREA SUPERFICIAL BET DE COMPÓSITOS DE ALGINATO E RESÍDUOS DIVERSOS.....	85
TABELA 14 – EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO DE CCAAS.....	87
TABELA 15 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO.....	89
TABELA 16 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS

ABELPRS	- Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ASTM	- Sociedade Americana de Normas e Materiais
BET	- Brunauer Emmelt Teller
CAG	- Carvão ativado granular
CAP	- Carvão ativado em pó
CCAAS	- Compósito de carvão ativado de casca de arroz e alginato de sódio
EDS	- Espectrometria por dispersão de energia de raios X
FAO	- Organização de Alimento e Agricultura das Nações Unidas
FTIR	- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
IPEA	- Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	- Ministério do Meio Ambiente
PMC	- Peneira Molecular de Carbono
PNRS	- Política Nacional de Resíduos Sólidos

LISTA DE SÍMBOLOS

q_m	- Capacidade adsortiva máxima (mg.g^{-1})
q_e	- Capacidade adsortiva no equilíbrio (mg.g^{-1})
q_t	- Capacidade adsortiva no tempo t (mg.g^{-1})
C_f	- Concentração final de azul de metileno (mg.L^{-1})
C_i	- Concentração inicial de azul de metileno (mg.L^{-1})
k_a	- Constante de adsorção
k_1	- Constante de adsorção do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
K_F	- Constante de adsorção do modelo Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n}.\text{L}^{1/n}.\text{g}^{-1}$)
K_L	- Constante de adsorção do modelo Langmuir (L.mg^{-1})
K_R	- Constante de adsorção do modelo Redlich-Peterson ($1.\text{mg}^{-1}$)
K_S	- Constante de adsorção do modelo Sips (L.mg^{-1})
k_2	- Constante de adsorção modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
k_e	- Constante de equilíbrio de adsorção
k_d	- Constante de equilíbrio de dessorção
a_R	- Constante do modelo de adsorção Redlich-Peterson em (mg^{-1})
a_S	- Constante do modelo de adsorção Sips em (L.mg^{-1})
R	- Constante dos gases ($\text{m}^3.\text{Pa}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
β_1	- Efeito de X_1
β_2	- Efeito de X_2
$\beta_{1,2}$	- Efeito de interação entre X_1 e X_2
ΔH_o	- Entalpia de adsorção (kJ)
β_s	- Expoente do modelo de adsorção Sips
g	- Exponente do modelo de isoterma Redlich-Peterson
X_1	- Fator de influência 1 no processo
X_2	- Fator de influência 2 do processo
θ	- Fração de ocupação de sítios
m_{seco}	- Massa das cascas de arroz seco (g)
$m_{úmido}$	- Massa das cascas de arroz úmida (g)
m_{ads}	- Massa de adsorvente (g)

m_{CAf}	- Massa de casca de arroz inicial (g)
m_{CAi}	- Massa final da casca de arroz (g)
p	- Pressão (Pa)
P_{CA}	- Produção porcentual de carvão ativado
R_{AM}	- Remoção de azul de metileno (%)
β_0	- Representação numérica de Y quando os efeitos dos fatores X_1 e X_2 são 0
T_{AT}	- Temperatura de ativação (°C)
T	- Temperatura definida (°C)
Y	- Variável de resposta
V	- Volume de solução de azul de metileno (L)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 OBJETIVOS	22
1.1.1 Objetivo geral	22
1.1.2 Objetivos específicos.....	22
2 REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1 GERAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.....	23
2.2 CASCAS DE ARROZ	28
2.2.1 Geração de casca de arroz	28
2.2.2 Alternativas de destinação da casca de arroz.....	29
2.3 ADSORÇÃO	30
2.3.1 Cinética de Adsorção	32
2.3.1.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem	33
2.3.1.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem	34
2.3.2 Isotermas de adsorção.....	35
2.3.2.1 Isoterma de Langmuir.....	36
2.3.2.2 Isoterma de BET.....	37
2.3.2.3 Isoterma de Freundlich.....	38
2.3.2.4 Isoterma de Sips.....	39
2.3.2.5 Isoterma de Redlich-Peterson	40
2.4 ADSORVENTES	41
2.4.1 Carvão ativado	41
2.4.1.1 Casca de arroz como carvão ativado	44
2.4.1.2 Alginato.....	44
2.4.1.3 Compósito de carvão ativado e alginato de sódio (CCAAS).....	45
2.4.2 Produção de carvão ativado.....	46
2.4.3 Características do carvão ativado	48
2.4.4 Parâmetros da produção de carvão ativado.....	49
2.5 AZUL DE METILENO.....	50
2.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	50
3 MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ.....	53
3.1.1 Preparação da casca de arroz	53

3.1.2 Composição química da casca de arroz.....	53
3.1.3 Análise da área superficial pelo Método BET.....	54
3.1.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
3.1.5 Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	55
3.2 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	55
3.2.1 Planejamento experimental.....	56
3.2.2 Processo de impregnação.....	57
3.2.3 Processo de ativação	57
3.2.4 Produção porcentual de carvão ativado	58
3.2.5 Imobilização do carvão ativado em alginato.....	58
3.3 CARACTERÍSTICAS ADSORTIVAS DO CARVÃO ATIVADO.....	59
3.3.1 Análise de área superficial pelo método BET.....	59
3.3.2 Número de azul de metileno.....	60
3.4 ADSORÇÃO DO CCAAS ATIVADO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	61
3.4.1 Determinação da influência de parâmetros no processo de adsorção	61
3.4.2 Determinação da cinética de adsorção	62
3.4.3 Determinação das isotermas de adsorção	63
3.4.4 Análise da regeneração do CCAAS	63
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	65
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ.....	65
4.1.1 Composição química da casca de arroz.....	65
4.1.2 Análise de MEV e EDS.....	66
4.2 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	68
4.2.1 Produção porcentual de carvão ativado	69
4.3 CARACTERÍSTICAS ADSORTIVAS DO CARVÃO ATIVADO.....	72
4.3.1 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	73
4.3.2 Análise da área superficial pelo método BET.....	75
4.3.3 Número de azul de metileno.....	76
4.3.4 Otimização da produção de carvão ativado.	79
4.4 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO E ALGINATO DE SÓDIO	81
4.4.1.1 Análise de MEV e EDS.....	82
4.4.2 Análise da área superficial pelo método BET.....	85
4.5 USO DO CARVÃO ATIVADO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO.....	85
4.5.1 Determinação da influência de parâmetros no processo de adsorção.....	85

4.5.2 Determinação da cinética de adsorção	87
4.5.3 Determinação das isothermas de adsorção	90
4.5.4 Análise da regeneração do CCAAS	95
5 CONCLUSÃO	97
5.1 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	98
REFERÊNCIAS.....	100
APÊNDICE 1 – IMAGENS DE MEV DA CASCA DE ARROZ.....	108
APÊNDICE 2 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA ABSORBÂNCIA CONTRA A CONCENTRAÇÃO PARA O AZUL DE METILENO.....	110
APÊNDICE 3 – IMAGENS DE MEV PARA CARVÃO ATIVADO.....	111
APÊNDICE 4 – IMAGENS DE MEV PARA CARVÃO ATIVADO.....	120
APÊNDICE 5 – IMAGENS DE MEV PARA CCAAS.....	121

1 INTRODUÇÃO

Estima-se que sejam descartados entre 30.000 a 150.000 t de corantes anualmente nas águas e sistemas de tratamento (NOVAIS et al., 2018), sendo aproximadamente 15% descartado ao meio ambiente sem tratamento adequado. (JUNG et al., 2016). Muitos desses corantes são nocivos ao meio ambiente e tóxicos a todas as formas de vida, além de que uma vez descartados, esses podem se estabilizar e permanecer na água por um longo tempo. (BENHOURIA et al., 2015).

Dessa forma, um tratamento de efluentes adequado se faz imprescindível. Dentre as alternativas de tratamento constam uso de biotecnologia (FLORES et al., 2012), degradação eletroquímica (ISLAM; BASU, 2015), osmose reversa e nano filtração (CHENG et al., 2012), processo fenton (BAGAL; GOGATE, 2014), oxidação, cavitação (ASGHAR; RAMAN; DAUD, 2015), dentre outros. Esses métodos são eficientes na remoção, porém apresentam baixa regeneração da água empregada, além de algumas vezes continuarem sendo nocivos ao meio ambiente e com um alto custo econômico. (SHU et al., 2018).

Uma alternativa para esse descarte é através do tratamento do efluente com uma camada de carvão ativado, cujo efluente será purificado através do fenômeno de adsorção. A adsorção apresenta uma remoção mais eficiente comparado a outros métodos devido a suas características atrativas como alta área superficial, reatividade superficial e remoção em soluções aquosas (JUNG et al., 2016). Ainda assim, o custo da adsorção utilizando o carvão ativado comercial ainda apresenta alto custo. (KUMAR et al., 2019; MOHAN; PITTMAN, 2006). Através do uso de carvões ativados a partir de materiais não-convencionais e renováveis, os quais geralmente apresentam custo nulo ou mínimo, a adsorção se torna um dos métodos de tratamento de melhor custo e eficiência (MOHAN; PITTMAN, 2006).

Diversos materiais são estudados na literatura para produção de carvão ativado, grãos de café (LAKSACI et al., 2017), cascas de banana (MA et al., 2015), cascas de coco (HASSAN; ABDEL-MOHSEN; FOUDA, 2014), cascas de mangostim (NASRULLAH et al., 2018), cascas de castanha (KUMAR; JENA, 2016), cascas de arroz (MENYA et al., 2018). O fator principal para o carvão ativado é a sua eficiência de adsorção, entretanto é importante também a disponibilidade desse recurso para produção. Analisando o panorama de resíduos industriais mundiais, o arroz é o terceiro produto agrícola mais produzido, ficando apenas atrás da cana de açúcar e

do milho, enquanto a nível nacional, encontra-se como o sexto maior. Desta produção é estimado que cerca de 20% seja resíduo (FAOSTAT, 2018), e portanto, descartado ou utilizado como produtos de menor valor agregado.

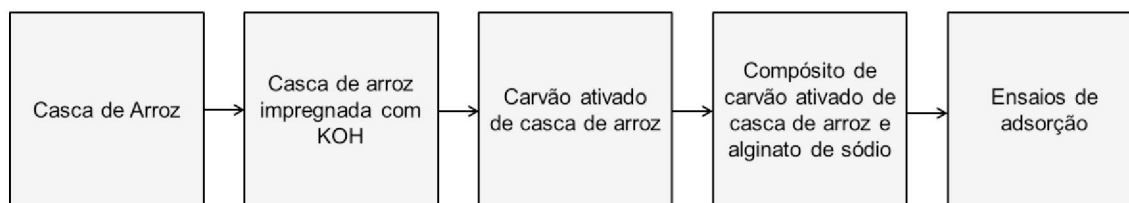
Na literatura estão dispostos diversos estudos utilizando a casca de arroz, resíduo do beneficiamento do arroz, como precursor do carvão ativado. Dentre eles se destacam a revisão da literatura realizada por Menya et al. (2018), e os estudos de Cheenmatchaya e Kungwankunakorn, (2014) e Nasrullah et al. (2018). As aplicações da casca de arroz na literatura são diversas. Desde inclusão das cascas para formação de compósitos plásticos para a construção civil (CHOI; MORI; OHAMA, 2006), utilização da sílica na casca de arroz para aplicações biomédicas (ALSHATWI; ATHINARAYANAN; PERIASAMY, 2015), e por fim, como carvão ativado (CHEENMATCHAYA; KUNGWANKUNAKORN, 2014; MENYA et al., 2018; NASRULLAH et al., 2018).

Os estudos apresentam diferentes parâmetros de comparação e variáveis no processo de ativação do carvão ativado. Apesar do carvão ativado resultante ser bastante eficiente, ainda assim, ele apresenta uma dificuldade prática em seu uso industrial, visto que é produzido na forma de pó. De tal modo, para a utilização facilitada do carvão ativado, tem-se a encapsulação dele por meio do alginato de sódio.

A verificação da eficácia do uso de cascas de arroz como carvão ativado foi atestada a partir da análise de capacidade adsorptiva pelo número azul de metileno, isotermas de adsorção e área superficial BET. Validada a sua eficácia, é importante em um segundo passo, atestar a cinética de adsorção, visto que esta disponibiliza o tempo de equilíbrio e a taxa de adsorção, elucidando se o processo pode ser escalado para um processo industrial.

Neste trabalho, foi desenvolvido um processo industrial para a geração de carvão ativado a partir da casca de arroz, e seguinte encapsulação do mesmo com alginato de sódio. Buscando empregar esse carvão ativado para tratamento de efluentes catiônicos, assim aplicando o azul de metileno como objeto de estudo. Um resumo do procedimento deste trabalho está representado na FIGURA 1.

FIGURA 1 – RESUMO DO ESTUDO DESTE TRABALHO.



FONTE: O autor (2019).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver um processo de obtenção de esferas de carvão ativado e alginato de sódio, a partir da casca de arroz por ativação química, as quais serão utilizadas na remoção de corantes de efluentes industriais, mais especificamente o corante azul de metileno.

1.1.2 Objetivos específicos

Visando a utilização de recursos naturais descartados para o tratamento de efluentes industriais, os seguintes objetivos foram propostos:

- 1) Desenvolver uma metodologia experimental utilizando cascas de arroz para obtenção de carvão ativado por ativação química;
- 2) Otimizar as variáveis de processo, tais como temperatura e tempo de ativação, através do planejamento experimental fatorial, tendo como parâmetros os resultados de adsorção de azul de metileno com carvão produzido;
- 3) Obter esferas de carvão ativado e alginato de sódio;
- 4) Avaliar a eficiência de remoção e da capacidade adsorptiva do CCAAS obtido na condição ótima, em soluções aquosas contendo o corante azul de metileno;
- 5) Obter modelo cinético para processo de adsorção do CCAAS usando azul de metileno como traçador.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada a revisão da literatura abrangendo desde a geração de resíduos, destinação deles até a formação de carvão ativado, e mecanismos de adsorção.

2.1 GERAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

No Brasil, segundo estudo da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - ABELPRS (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS, 2016) foram gerados cerca de 78 milhões de toneladas de resíduos urbanos em 2016. Desses, cerca de 7 milhões de toneladas não foram objeto de coleta, representando uma falta de 9% na cobertura de coleta, índice superior ao ano anterior. Desses 71 milhões de toneladas de resíduos coletados, 42 milhões são destinados a aterros sanitários, 17 milhões a aterros controlados e 12 milhões a lixões. Esses valores indicam a importância de se adotarem políticas públicas para combater ao descarte inadequado do resíduo e geração descontrolada.

Algumas iniciativas criadas incluem a coleta de materiais recicláveis pelos catadores, a coleta seletiva, consórcios públicos, gestão de resíduos orgânicos, instrumentos da política de resíduos e logística reversa, a qual envolve todo o ciclo, produtor e consumidor. Além dessas, em 2010 foi estabelecida a Lei 12.305/2010 que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e sugere como um dos processos de destino ambientalmente adequado dos resíduos, a compostagem. (BRASIL, 2010). Através da PNRS foi estabelecido o Plano Nacional de Resíduos Sólidos num amplo processo de mobilização e participação social. Neste Plano é contemplada a problemática dos diversos tipos de resíduos gerados, as alternativas de gestão e gerenciamento passíveis de implementação, planos de metas, programas, projetos e ações correspondentes. (MMA, 2018).

Resíduo é definido, segundo a diretiva europeia 2008/98/EC, como “qualquer substância ou objeto em que o proprietário descarta, tem intenção de descartar ou é obrigado a descartar”. A essa definição se excluí os materiais que propositalmente são modificados para que caibam nessa definição. Constam nessa definição resíduos

de aquíferos, agricultura, madeireiras, além de resíduos de processos, como glicerina, *TallOil* e esterco. (DIRECTIVE 2008/98/EC, 2008).

Analisando a agroindústria brasileira através da quantidade de resíduo gerada por cultura específica pode-se notar quais são os maiores geradores de resíduo, descrita TABELA 1.

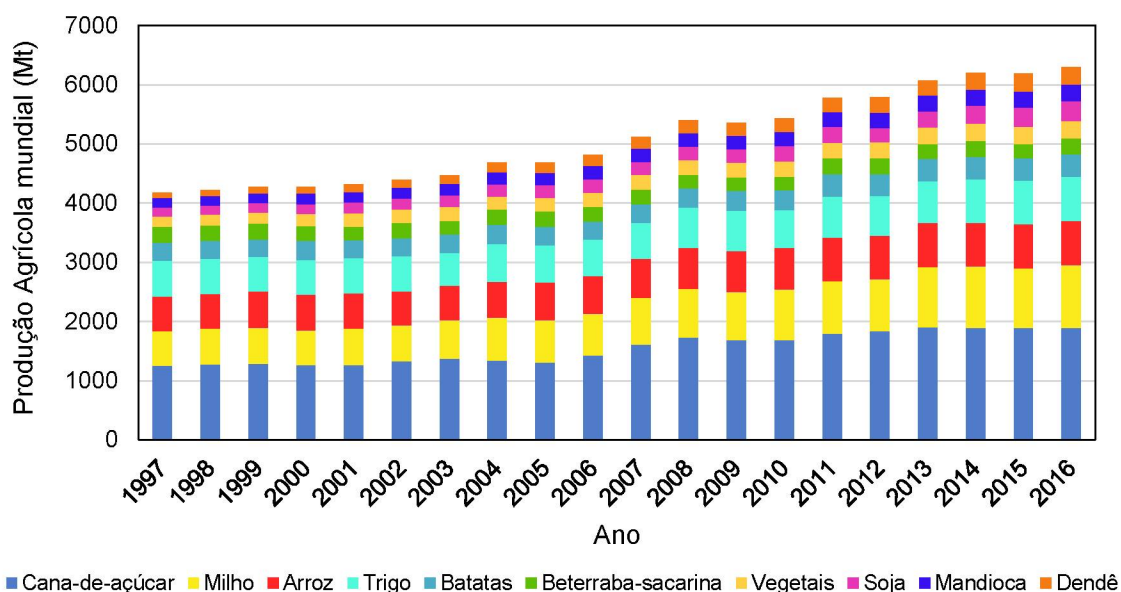
TABELA 1 – GERAÇÃO DE RESÍDUOS NA AGROINDÚSTRIA BRASILEIRA.

Culturas	Produção Total colhida (t)	Resíduos (%)	Resíduos (t)
Cana de açúcar	671,394,957.00	30	201,418,487.00
Soja	57,345,382.00	73	41,862,129.00
Milho	50,745,992.00	58	29,432,678.00
Arroz	12,651,774.00	20	2,530,355.00
Trigo	5,055,525.00	60	3,003,315.00
Feijão	3,486,763.00	53	1,847,984.00
Café	2,440,057.00	50	1,220,029.00

FONTE: Adaptado de (SCHNEIDER et al., 2012).

Percebe-se que a soja, o trigo e o milho apresentam os maiores índices em massa de fator residual, ou seja, aquilo que se torna resíduo a partir da produção total colhida. Ainda que seu fator residual seja de 73%, a quantidade absoluta é pequena comparada a da cana de açúcar, que representa 201 milhões de toneladas. Dessa forma, observa-se que a cana de açúcar, pelo volume total de sua produção, dificulta a análise das outras culturas. Ainda, observa-se a significância da produção de arroz para a agroindústria brasileira, tendo sua produção total igual a mais de 12 milhões de toneladas. A seguir analisa-se a nível nacional e mundial em termos de produção e agricultura, utilizando os dados da Organização de Alimento e Agricultura das Nações Unidas (FAO). Os dados são fornecidos por cultura, anualmente, em termos de produção, área plantada ou rendimento. A FIGURA 2 apresenta uma análise dos últimos 20 anos em que dispõem de dados (1997 a 2016).

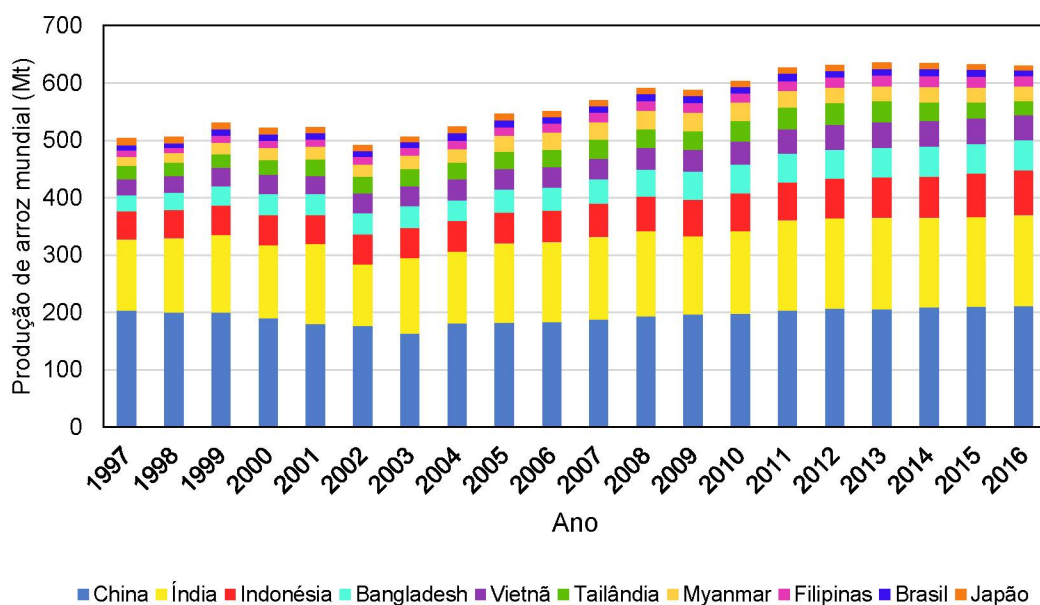
FIGURA 2 – PRODUÇÃO AGRÍCOLA MUNDIAL.



FONTE: Adaptado de FAOSTAT, 2018.

O arroz é a terceira maior produção agrícola mundial, ficando atrás apenas do milho e da cana-de-açúcar. Essa análise pode ser aprofundada, comparando-se as produções de arroz mundiais por país, através da FIGURA 3.

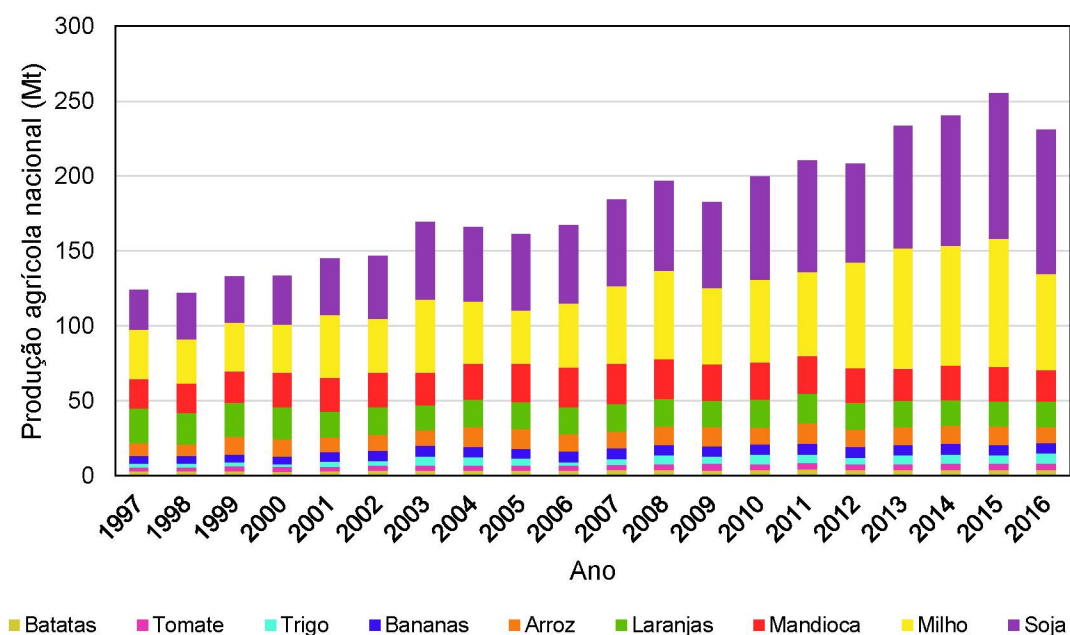
FIGURA 3 – PRODUÇÃO DE ARROZ MUNDIAL.



FONTE: Adaptado de FAOSTAT, 2018.

Por meio da FIGURA 3 conclui-se que o Brasil está entre os maiores dez produtores de arroz a nível mundial nos últimos dez anos, na nona posição. Grande parte da produção de arroz encontra-se na Ásia, onde o arroz é culturalmente importante alimento. O Brasil encontra-se como único país ocupando os maiores dez produtores fora da Ásia. Essa representatividade do arroz no mundo, e no Brasil, pode ser observado através da FIGURA 4.

FIGURA 4 – PRODUÇÃO AGRÍCOLA NACIONAL.

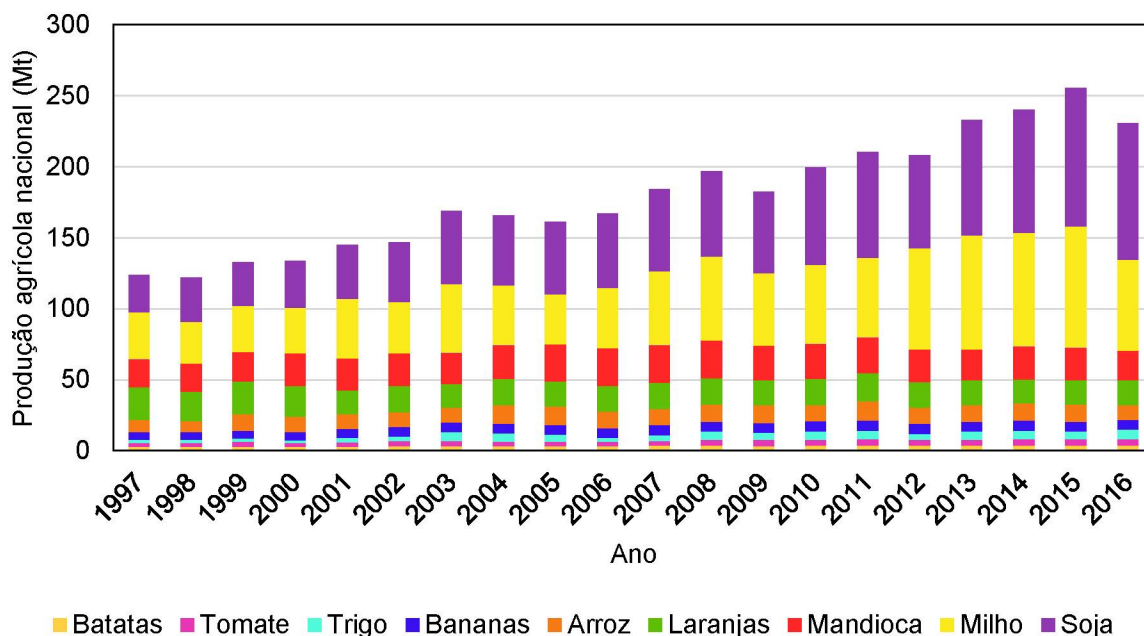


FONTE: Adaptado de FAOSTAT, 2018.

O Brasil tem o arroz como o sexto maior cultivo agrícola, conforme FIGURA 4. Essa análise através dos dados da FAO demonstram a necessidade de alternativas para os resíduos do arroz, tendo em vista que ele é a sexta cultura agrícola mais cultivada nacionalmente. Ainda na FIGURA 4 tem-se uma distorção de sua análise, visto que o volume da produção de cana-de-açúcar é muito superior, como já observado por meio da TABELA 1. Assim, tem-se na FIGURA 5, a réplica da FIGURA 4 retirando a influência da cana-de-açúcar. Pela FIGURA 5 observa-se que o arroz tem uma grande relevância, entretanto, as culturas de soja, milho, mandioca e laranjas possuem maior volume de produção. Observa-se que no ano de 2016, por exemplo, a produção de soja, milho, mandioca e laranjas foram de 96 MT, 64 MT, 21MT e 17 MT, enquanto a produção de arroz foi de 10 MT. A produção de arroz é

significativamente menor, porém ao se analisar a sua magnitude, o valor de 10.000.000 toneladas, é sim relevante nacionalmente.

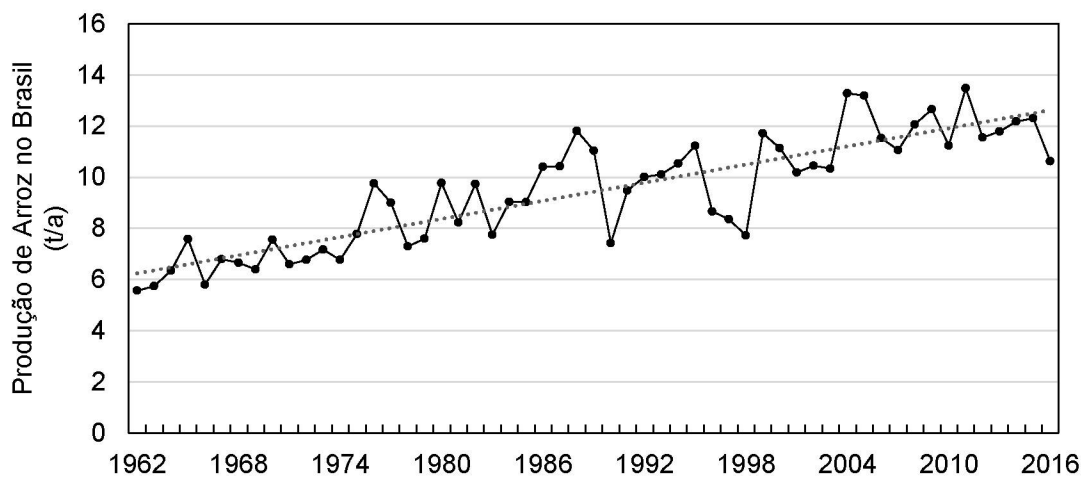
FIGURA 5 – EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE ARROZ NO BRASIL SEM CANA DE AÇUCAR.



FONTE: Adaptado de FAOSTAT, 2018.

Por fim, demonstra-se através da FIGURA 6, que a quantidade de arroz produzida nacionalmente é crescente e, portanto, se mantém válida a pesquisa utilizado tal substrato.

FIGURA 6 – EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE ARROZ NO BRASIL.



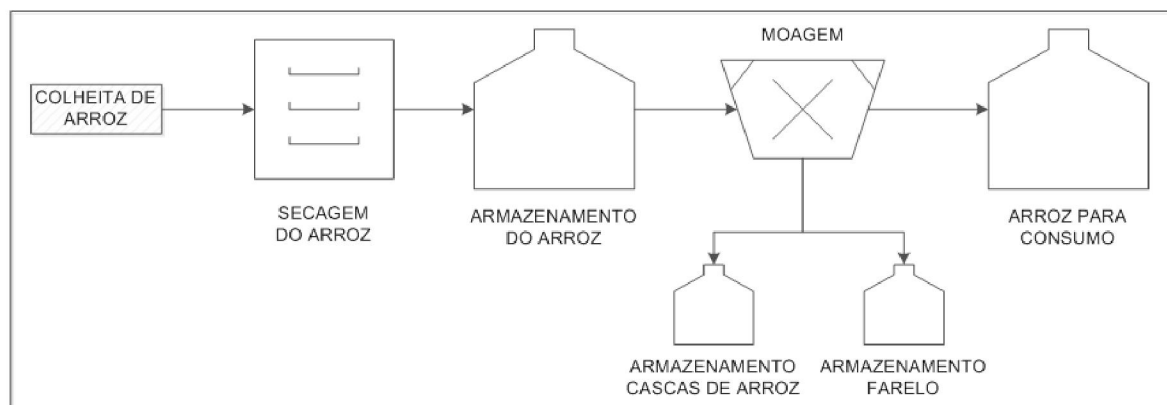
FONTE: Adaptado de FAOSTAT, 2018.

2.2 CASCAS DE ARROZ

2.2.1 Geração de casca de arroz

A geração da casca de arroz ocorre em uma das primeiras etapas do processo de colheita do arroz. O processo se inicia com a colheita do arroz, em seguida ocorre uma secagem. A alta porcentagem de umidade do arroz (até 25%) pode gerar bolor, formação de pestes, descoloração além da redução da velocidade de germinação. Esse processo pode ser executado de diversas maneiras e deve ocorrer em até 24 h após colheita. Em seguida, o arroz é armazenado até a sua moagem. Nesta etapa ocorre a separação dos grãos do farelo e das cascas de arroz. Esse processo está ilustrado através da FIGURA 7.

FIGURA 7 – PROCESSO DE BENEFICIAMENTO PRODUÇÃO DE ARROZ.



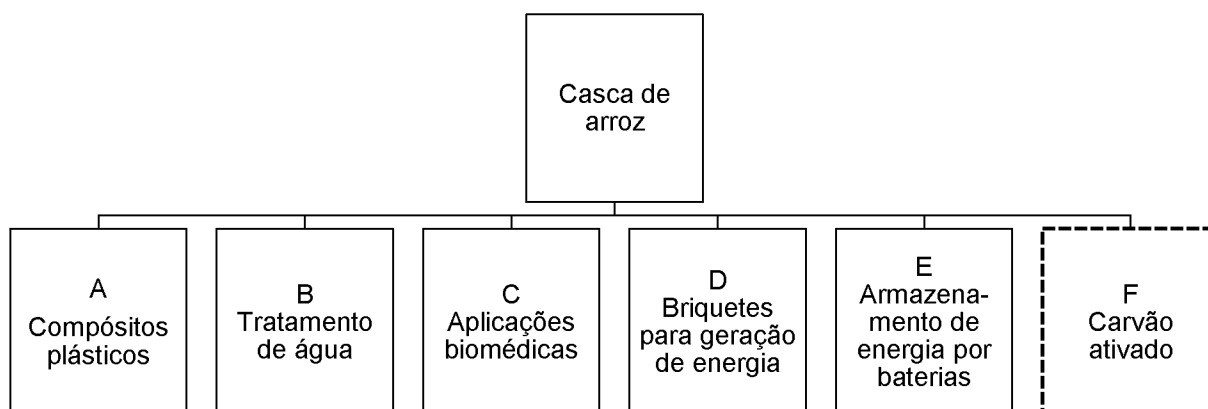
FONTE: O autor (2019).

Segundo o instituto internacional de pesquisa sobre arroz (IRRI, 2013) descreve que maior parte dos tipos de grãos de arroz no processo de moagem resultarão em 20% em cascas, 8-12% em farelo e os restantes, 68-72%, em arroz moído para consumo, em base úmida. Essa porcentagem varia de acordo com o grau de moagem e as características do próprio grão. O reaproveitamento desses resíduos acontece de diferentes maneiras, as quais serão descritas no item a seguir.

2.2.2 Alternativas de destinação da casca de arroz

O farelo pode ser usado na produção de biodiesel através do seu óleo ou ainda como ração (EL KHATIB et al., 2018). Já em reação a casca em si, esta poderia ser empregada para o preparo de materiais de alto valor agregado. Alguns exemplos de usos com maior valor agregado incluem compósitos plásticos para construção civil (CHOI; MORI; OHAMA, 2006), aditivo para concreto leve (CHABANNES et al., 2014; QIN; GAO; CHEN, 2018), formação de nanopartículas de sílica de cascas de arroz para aplicações biomédicas (ALSHATWI; ATHINARAYANAN; PERIASAMY, 2015), armazenamento de energia através de baterias (ZHANG et al., 2017), tratamento de água (MASOUD et al., 2016; MENYA et al., 2018), suporte de catalisador para conversão de óleo de palma em biodiesel (CHEN et al., 2015), briquetes para geração de energia (NURHAYATI; HARIADI; HASANAH, 2016) e diversas outras.

FIGURA 8 – APLICAÇÕES DA CASCA DE ARROZ.



A - (CHOI; MORI; OHAMA, 2006); B - (MASOUD et al., 2016); C - (ALSHATWI; ATHINARAYANAN; PERIASAMY, 2015); D - (NURHAYATI; HARIADI; HASANAH, 2016); E - (ZHANG et al., 2017); F - (MENYA et al., 2018).

FONTE: O autor (2019).

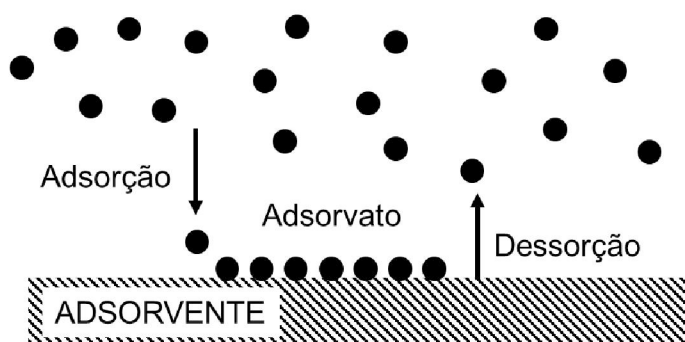
Dessas aplicações a que se destaca é a produção de carvão ativado, visto ao seu alto valor agregado. Vale ainda ressaltar a problemática do descarte da casca de arroz, devido a sua lenta degradação no meio ambiente, a qual pode levar até 5 anos (MAYER; HOFFMANN; RUPPENTHAL, 2006).

2.3 ADSORÇÃO

Como exemplificado no item anterior, as cascas de arroz têm como uma das aplicações de maior valor agregado a geração de carvão ativado. Este é utilizado para fins de tratamento de água e ar, o qual acontece por meio do fenômeno chamado adsorção, o qual será descrito nesse item.

A adsorção é causada pelas forças que agem nas moléculas de gás e sólido, as quais são divididas em físicas e químicas e causam adsorção física (ou de Van der Waals) ou químiissorção, respectivamente. A substância adsorvida no sólido é chamada de adsorvato e a substância gasosa capaz de adsorver é chamada de adsorvente. (TOVBIN, 2017). Uma representação desse processo está na FIGURA 9.

FIGURA 9 – ESQUEMA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.



FONTE: O autor (2019).

A adsorção física se diferencia da química pelas forças que agem sobre elas. Na primeira, são forças intermoleculares mais fracas, já na segunda, são formadas ligações químicas, as quais são mais difíceis de romper devido à alta energia de ligação. (RUTHVEN, 1985) (LEVAN; CARTA; YON, 2007). As diferenças entre elas estão dispostas no QUADRO 1.

A adsorção física é mais fraca e reversível, como vista no QUADRO 1, e, portanto, é aquela que ocorre com maior frequência nos processos de separação por adsorção. (RUTHVEN, 1985). A adsorção física é causada principalmente pelas forças eletrostáticas (polarização, interação dipolo) e forças de Van der Waals, entre as moléculas adsorventes e os átomos da superfície. (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Essa relação está descrita pela EQUAÇÃO (1).

QUADRO 1 – DIFERENÇAS ENTRE ADSORÇÃO QUÍMICA E FÍSICA

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixa entalpia de adsorção (<2-3 vezes o calor latente de evaporação).	Alta entalpia de adsorção (>2-3 vezes o calor latente de evaporação).
Não específica.	Altamente específica.
Monocamada ou multicamada.	Monocamada.
Não há dissociação.	Pode envolver dissociação.
Apenas em temperaturas relativamente baixas.	Grande espectro de temperaturas.
Rápida, não ativada e reversível.	Possivelmente lenta, ativada e irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvente.	Transferência de elétrons para formação de ligações entre adsorvente.

FONTE: (RUTHVEN, 1985).

$$\text{Adsorção} = \text{Forças Eletrostáticas} + \text{Forças de Van der Waals} \quad (1)$$

Enquanto a segunda parcela está sempre presente, as forças eletrostáticas ocorrem apenas quando os adsorventes possuem uma estrutura iônica, como por exemplo, nas zeólitas. (RUTHVEN, 1985).

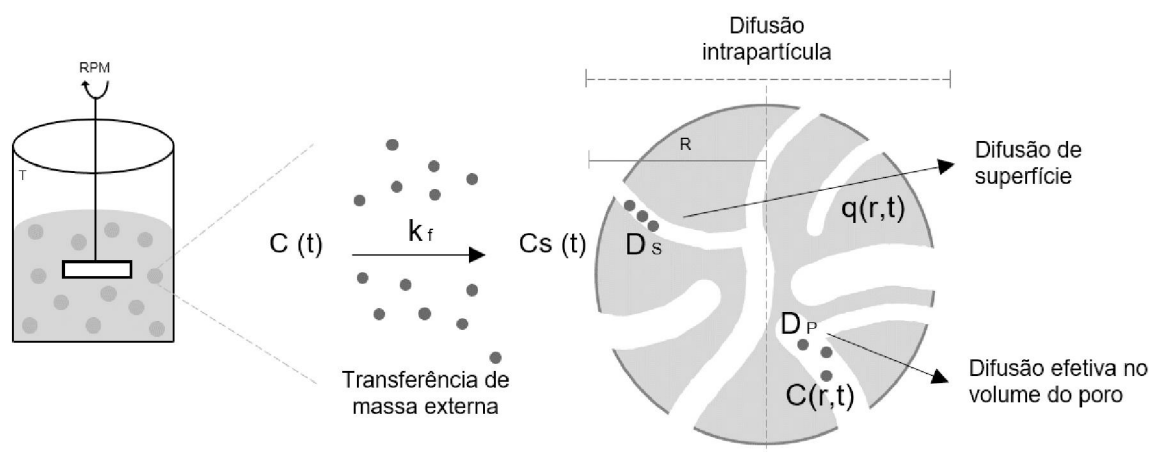
Dessa forma, os adsorventes são caracterizados pela sua área superficial e polaridade. Uma grande área superficial é preferível por proporcionar uma alta capacidade de adsorção, porém haverá também um alto número de pequenos poros entre as superfícies de adsorção. Esses poros, chamados de microporos, determinam a acessibilidade das moléculas de adsorvente. Além disso, alguns adsorventes possuem também os macroporos, os quais são resultantes da granulação de pós ou cristais em pellets, ou ainda, são originários do próprio material. Eles têm como função ser o caminho da difusão das moléculas de adsorvente da superfície para a área interna até a chegada aos microporos. Outro fator importante é a polaridade, a qual definirá a força eletrostática na adsorção (SUZUKI, 1990).

A quantidade de gás adsorvido pelo sólido é proporcional à massa da amostra e depende da temperatura, da pressão do gás e da natureza intrínseca das substâncias. (TOVBIN, 2017). Dentre esses, a temperatura de adsorção também é um fator importante, a qual também tem relação com a própria forma em que se realizou a adsorção. Dependendo do poluente estudado, maior eficiência não está diretamente relacionada a um maior tempo de adsorção. Por exemplo, alguns compostos são voláteis e um maior tempo resulta em sua volatilização. (CHEENMATCHAYA; KUNGWANKUNAKORN, 2014).

2.3.1 Cinética de Adsorção

Em um processo de adsorção, a compreensão da cinética se faz imprescindível devido aos valores obtidos por meio dela como, o tempo de equilíbrio, a taxa de adsorção e a efetividade do adsorvente. Além disso, é possível inferir sobre os mecanismos de transferência de massa, os quais são os passos limitantes do processo de adsorção, ou seja, aquele que controla o mecanismo de adsorção (RUTHVEN, 1985; SUZUKI, 1994). O perfil cinético é definido pela concentração de adsorvato na solução pelo tempo ou ainda pela quantidade de adsorvato adsorvido pelo tempo. A cinética de adsorção será definida, a partir de seu passo limitante, seja pela difusão ou pelo processo cinético. (DOTTO et al., 2017). O processo de difusão está descrito pela FIGURA 10.

FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE DIFUSÃO.



FONTE: Adaptação de (DOTTO et al., 2017).

A FIGURA 10 representa o mecanismo de adsorção e todas as etapas envolvidas, sendo o raio da partícula como o volume de controle, e os três passos consecutivos são: a transferência de massa externa, a difusão intrapartícula e a adsorção nos sítios ativos. É importante que o líquido esteja sob agitação, visto que a agitação previne a formação de um filme. A transferência de massa externa é definida pelo movimento do adsorvato da solução líquida até a superfície externa da partícula adsorvente. Já a difusão intrapartícula se deve ao movimento do adsorvato até da superfície o interior dos poros. E, por fim, a transferência no volume do poro se dá a

difusão ocorrida nos poros em si. Diversas equações modelam tais comportamentos de acordo com a complexidade dos parâmetros. (DOTTO et al., 2017).

Em oposição ao passo limitante da difusão, se tem o modelo de adsorção pela reação, os quais são amplamente utilizados para descrever o comportamento cinético. Em sistemas de batelada, os mais comuns são os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de Elovich, as quais serão elucidadas a seguir.

2.3.1.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

Este é representado por Lagergreen baseado na capacidade adsorptiva do sólido e está indicado na EQUAÇÃO (2). (DOTTO et al., 2017).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2)$$

Sendo a q_t e q_e (mg/g) as capacidades adsorptiva no tempo t e no equilíbrio, respectivamente, e k_1 (min^{-1}) como a constante de adsorção do modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Integrando a EQUAÇÃO (2) utilizando as condições iniciais como $q_t = 0$ no $t = 0$ e $q_t = q_t$ no $t = t$, obtém-se a EQUAÇÃO (3).

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 \cdot t \quad (3)$$

Ou ainda, reescrevendo a EQUAÇÃO (3), obtém-se a EQUAÇÃO (4) e a EQUAÇÃO (5).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (4)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (5)$$

O modelo de pseudo-primeira ordem é representado em diversos estudos como àquele que mais representa o processo de adsorção, e geralmente é empregado quando a adsorção ocorre dentro de 20 a 30 min. O estudo de MASOUD

et al., 2016 com carvão ativado a partir da casca de arroz tem o modelo de pseudo-primeira ordem como o melhor ajuste.

2.3.1.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

Neste a interação de adsorvente/adsorvato é considerada, e, portanto, melhor representa os processos de quimiossorção. Porém, nesse modelo cada alteração no sistema irá provocar mudanças nos seus valores, visto que é um modelo de pseudo-cinética. Escrevendo a variação da quantidade adsorvida pelo tempo, em um modelo de segunda ordem, tem-se a EQUAÇÃO (6).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Sendo a k_2 (min^{-1}) como a constante de adsorção do modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Integrando a EQUAÇÃO (6) utilizando as condições iniciais como $q_t = 0$ no $t = 0$ e $q_t = q_t$ no $t = t$, apresenta-se a EQUAÇÃO (7).

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (7)$$

Reescrevendo a EQUAÇÃO (3), obtém-se a EQUAÇÃO (8) e (9).

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

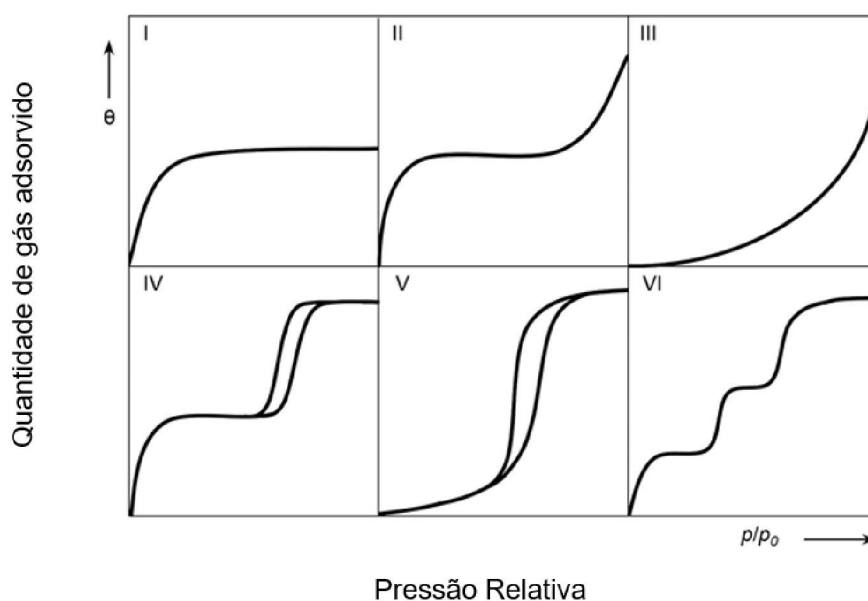
Vários estudos com casca de arroz tem o modelo cinético de pseudo-segunda ordem como aquele que melhor representa o mecanismo de adsorção. (BASTA et al., 2019), (JIANG; HU, 2019), (FU et al., 2019).

2.3.2 Isotermas de adsorção

São modelos para descrever o fenômeno de retenção de uma substância em um meio aquoso em uma superfície a temperatura e pH constantes. A constante de adsorção (equilíbrio entre a quantidade adsorvida e a quantidade restante na solução) é estabelecida quando um adsorvato esteve em contato com o adsorvente por tempo suficiente de tal forma que haja um equilíbrio dinâmico na concentração de interface (FOO; HAMEED, 2010).

As diversas isotermas de adsorção obtidas foram classificadas em cinco principais, segundo S. Brunauer, L.S Deming, W. Deming e Teller e uma sexta isoterma foi adicionada posteriormente, as quais podem ser observadas pela FIGURA 11.

FIGURA 11 – TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.



FONTE: (TOVBIN, 2017).

A isoterma I é chamada de isoterma de Langmuir, a qual representa adsorventes com microporos, cujo tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro molecular da molécula de adsorvato. As isotermas II e III são observados quando o adsorvente possui uma grande variedade de tamanho de poros. Nesses sistemas ocorre formação de monocamada, seguida de multicamada e por fim, condensação capilar. Já a isoterma de tipo IV ocorre para casos em que a atração intermolecular é

relevante, como por exemplo, na adsorção do vapor fosfórico em NaX. Ainda, esse tipo sugere que o poro é muito mais largo que o diâmetro do adsorvato. Ambas isotermas IV e V possuem um *loop* de histerese, o qual ocorre na curva de dessorção. (RUTHVEN, 1985).

2.3.2.1 Isoterma de Langmuir

Ela representa uma versão simplificada do modelo monocamada. Para a construção desse são assumidas as seguintes premissas, conforme descrito por Ruthven (1985), a seguir:

1. As moléculas são adsorvidas em um número fixo correspondente aos sítios bem definidos;
2. Cada um dos sítios acomoda apenas uma molécula;
3. Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
4. Não há interação entre as moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos.

Considerando a troca das moléculas entre adsorvente e fase gasosa, as taxas de adsorção e dessorção podem ser descritas pelas EQUAÇÕES (10) e (11).

$$\text{Taxa de adsorção } k_a p (1 - \theta) \quad (10)$$

$$\text{Taxa de dessorção } k_d \theta \quad (11)$$

Sendo k_a a constante de adsorção, k_d a constante de dessorção, p a pressão e θ a fração de sítios ocupados. Considerando que no equilíbrio as EQUAÇÕES (10) e (11) se igualam e considerando k_e como a constante de equilíbrio, tem-se que:

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{k_a p}{k_d} = k_e p \quad (12)$$

Isolando a fração de sítios ocupados na EQUAÇÃO (12) obtém-se a EQUAÇÃO (13).

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{k_e p}{1 + k_e p} \quad (13)$$

Sendo q_m o número total de sítios por unidade de peso ou volume de adsorvente, q o número de sítios de fato ocupados, e k_e a constante de adsorção. A EQUAÇÃO (13) demonstra o comportamento assintótico para uma monocamada de adsorção. Se a concentração de adsorvato for baixa, pode-se utilizar a equação de Henry e a equação de Van't Hoff para expressar a dependência da temperatura, sendo a $p \rightarrow \infty$, $q \rightarrow q_s$, e, portanto, $\theta \rightarrow 1$. Essa equivalência está representada na EQUAÇÃO (14).

$$k_e = k_{e_0} e^{\left(\frac{-\Delta H_0}{RT}\right)} \quad (14)$$

Ainda, a EQUAÇÃO (13) pode ser rearranjada na EQUAÇÃO (15) a fim de uma representação gráfica facilitada.

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{k_e \cdot q_m} \text{ ou } \frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{k_e \cdot q_m} \quad (15)$$

A EQUAÇÃO (15) pode ser modificada para sistemas líquido, em que a variável a ser dependente é a concentração da solução no equilíbrio (C_e em mg.L^{-1}) conforme a EQUAÇÃO (16), a seguir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_s} + \frac{1}{C_e} \cdot \frac{1}{k_e \cdot q_m} \quad (16)$$

Dessa forma, q_m e q_e representam a quantidade adsorvida por grama de adsorvente máxima e no equilíbrio, respectivamente em mg.g^{-1} , C_e a concentração da solução em equilíbrio em mg.L^{-1} e k_e a constante de adsorção de Langmuir L.mg^{-1} .

De forma geral, os modelos apresentados acima representam de forma igual a fase fluida seja ela gasosa ou líquida, contanto que as premissas sejam consideradas, ou seja, que a fase fluida estará com baixa concentração. (RUTHVEN, 1985).

2.3.2.2 Isoterma de BET

Quando a adsorção ocorre em multicamadas, em que a camada inicial é ocupada seguida das seguintes, a modelagem dessa situação se torna mais difícil. A

área superficial é um dos critérios mais representativos para medir a adsorção visto que grande parte dos materiais é poroso. A dificuldade encontrada na literatura para se medir essa área está em determinar o número de espaços a ser ocupados, visto que este parâmetro depende da pressão de forma não direta. Essa equação foi primeiramente determinada por Brunauer, Emmett e Teller, cujo nome foi dado a partir dos autores (BET). Eles desenvolveram um modelo em que se considera a adsorção em multicamadas. Através dele é possível extrair a capacidade de monocamada e assim também a área superficial. (RUTHVEN, 1985). Para a modelagem BET são realizadas algumas premissas:

1. Cada molécula na primeira camada acomoda exatamente um sítio para a segunda e demais camadas;
2. As moléculas na segunda e demais camadas estão em contato com as outras moléculas adsorvidas, ao invés de estarem em contato com a superfície, e, portanto, se comportam essencialmente como líquido saturado;
3. Enquanto a primeira camada em contato com o adsorvente possui uma constante de equilíbrio distinta.

Esse modelo está representado por meio da EQUAÇÃO (17).

$$\theta = \frac{k_e (p/p_s)}{(1 - p/p_s) \cdot (1 - p/p_s + k_e p/p_s)} \quad (17)$$

Sendo, p_s a pressão de vapor de saturação do líquido adsorvato na temperatura definida. Essa isoterma geralmente é bem representada pela curva de tipo II da FIGURA 11 e está adequada para pressão reduzida entre 0,05 e 0,35 (p/p_s).

2.3.2.3 Isoterma de Freundlich

Uma das hipóteses isoterma de Langmuir é a independência e equivalência dos sítios de adsorção, o que na prática não é observado. A entalpia de adsorção geralmente é menos negativa à medida que o grau de recobrimento dos sítios aumenta, indicando que os sítios energeticamente mais favoráveis são ocupados antes. A isoterma de Freundlich inclui essa hipótese de modo que a entalpia varia de

forma logarítmica. Ainda, ela busca representar a influência das interações substrato-substrato existente na superfície. (ATKINS; PAULA, 2008) Essa isoterma está representada pela EQUAÇÃO (18).

$$\theta = c_1 \cdot p^{1/c_2} \quad (18)$$

Aplicando a EQUAÇÃO (18) para solução líquidas, obtém-se a EQUAÇÃO (19).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (19)$$

Sendo q_e a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g), C_e a concentração de equilíbrio da solução (mg.L⁻¹), $1/n$ a constante relacionada a heterogeneidade da superfície, e K_F a constante de capacidade de adsorção de Freundlich em (mg^{1-1/n}.L^{1/n}.g⁻¹). Através de um gráfico de $\log(q_e)$ por $\log(C_e)$, por meio da EQUAÇÃO (19), pode-se obter os parâmetros $1/n$ e K_F .

2.3.2.4 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips é uma forma combinada da isoterma de Langmuir e Freundlich, visada para sistemas de adsorção heterogêneos. Em baixas concentrações de adsorvato, a isoterma tem comportamento similar ao de Freundlich, enquanto em altas concentrações, é predito uma monocamada, respectivo as características adsorptivas da isoterma de Langmuir. (FOO; HAMEED, 2010). Essa isoterma está descrita na EQUAÇÃO (20).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_s \cdot C_e^{\beta_s}}{1 + K_s \cdot C_e^{\beta_s}} \quad (20)$$

Sendo q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g⁻¹), C_e a concentração de equilíbrio da solução (mg.L⁻¹), K_s a constante de adsorção do modelo Sips, β_s o expoente do modelo de isoterma Sips, que mede a heterogeneidade do modelo de adsorção, q_m a quantidade adsorvida máxima (mg.g⁻¹).

A Equação acima pode ser linearizada, a qual pode ser plotada a fim de calcular a constante de adsorção.

$$\beta_s \cdot \ln C_e = -\ln \frac{K_s}{q_e} + \ln a_s \quad (21)$$

Através do uso da EQUAÇÃO (20), ou sua versão linearizada acima, é possível obter os parâmetros da adsorção, os quais são influenciados pela concentração, pH e temperatura.

2.3.2.5 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson é também um modelo híbrido entre a isoterma de Langmuir e a isoterma de Freundlich. O modelo tem uma dependência linear na concentração no numerador e uma função exponencial do denominador, a fim de representar o equilíbrio de adsorção numa vasta faixa de concentrações, tanto em meios homogêneos quanto em heterogêneos. Da mesma forma que a isoterma de Sips, em baixas concentrações de adsorvato, a isoterma tem comportamento similar ao de Freundlich, já em altas concentrações, a aproximação é da isoterma de Langmuir. (FOO; HAMEED, 2010)

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^g} \quad (22)$$

Sendo q_e a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g), C_e a concentração de equilíbrio da solução (mg.L⁻¹), K_R a constante de adsorção do modelo Redlich-Peterson, g o expoente do modelo de isoterma Redlich-Peterson, a_R a constante do modelo de adsorção Redlich-Peterson em (1.mg⁻¹). A Equação acima pode ser linearizada, e então, pode ser plotada a fim de calcular a constante de adsorção.

2.4 ADSORVENTES

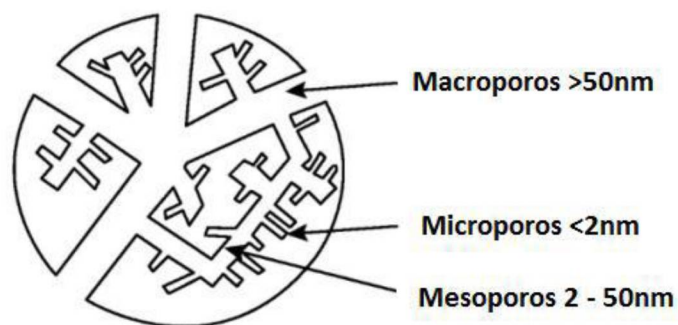
2.4.1 Carvão ativado

Segundo Reinoso e Marsh, 2008 carvão ativado é um espaço poroso enclausurado com átomos de carbono. Esse espaço é criado a partir da ativação física (gaseificação seletiva de átomos de carbono) ou química (acidificação com ácido fosfórico). Um mesmo material pode gerar diversos carvões ativos, os quais tem em comum camadas de grafeno defeituosas e diferem na sua superfície e porosidade.

Os carvões ativados comerciais são preparados a partir de materiais que contém alta quantidade de carbono como carvão, lignina, madeira, casca de nozes, petróleo e até mesmo polímeros sintéticos de grande cadeia. Esses materiais podem ser utilizados para uma vasta gama de aplicações que vão depender das variáveis do processo de produção do carvão ativado. (SUZUKI, 1994).

O conceito de uma rede unida constituída de átomos de carbono é fundamental para entendimento da adsorção e formação de poros. Em uma rede de poros, coexistem os diferentes tipos de poros (macro, meso e micro), os quais se diferem pelo seu tamanho. Um sítio de adsorção abrange os diferentes tipos de poros, e é geralmente chamado assim quando uma molécula de adsorvato permanece lá. Macroporos são maiores que 50 nanômetros e possuem uma superfície aberta, conforme observado na FIGURA 12. O seu papel é assistir ao transporte dos adsorvatos ao interior dos poros menores. Já os mesoporos possuem tamanho entre 2 e 50 nm, onde o adsorvato passa ao estado líquido por condensação capilar, enquanto os microporos possuem tamanho entre 0,3 e 2 nm, e são responsáveis pela forte capacidade adsortiva dos carvões. Esses últimos são responsáveis pela adsorção propriamente dita, enquanto os mesoporos e macroporos servem como passagem para o adsorvato até os microporos. (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). A porosidade interna de um carvão ativado está representada pela FIGURA 12.

FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE POROS DE UM CARVÃO ATIVADO.



FONTE: Adaptado de (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Os agentes ativadores são diversos, desde cloreto de zinco, ácido fosfórico, e hidróxido de sódio (bases e ácidos fortes e sais). Em relação a ativação a partir de cloreto de zinco, tem-se que o volume de microporos é similar ao volume de cloreto de zinco introduzido a partícula. Ainda, a superfície apresenta uma microporosidade uniforme, e ativação ocorre em uma temperatura de até 500°C. Já para a ativação com ácido fosfórico, o volume de microporos gerado também é similar ao volume introduzido, porém a superfície de microporos é heterogênea, além da temperatura máxima de ativação ser de 450°C. Finalmente, para o hidróxido de sódio, a reação ocorre de forma que ocorre primeiro formação de pequenos e estreito poros os quais se abrem a medida do aumento da temperatura para formar microporos mais largos. (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A ativação feita com sais ocorre em dois passos. Primeiramente, os átomos de oxigênio gaseificam, iniciando a formação de COx, a qual produz porosidade no substrato. Em seguida, ocorre a redução do metal alcalino produzindo mais espaços no carvão. A expansão dos poros continua, a medida em que a temperatura aumenta, produzindo o carvão ativado. (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006)

Como explanado anteriormente, os carvões ativados podem ser produzidos a partir de diversos precursores. O QUADRO 2 ilustra alguns materiais encontrados na literatura, e correlaciona a forma de ativação deles, o agente ativador com a capacidade de adsorção e sua superfície BET.

QUADRO 2 – ESTUDOS DE RESÍDUOS UTILIZADOS PARA PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO.

Material Precursor	Agente ativador	Adsorção* (mg.g ⁻¹)	Superfície BET (m ² .g ⁻¹)	Autores
Alginato de cálcio e bentonita	-	26,62	185,3	(BENHOURIA et al., 2015)
Esponja de loofah	-	97,2	733	(LI et al., 2018)
Feno de arroz	K ₃ PO ₄	527,6	393	(SANGON et al., 2018)
Feno de arroz	KOH	34,7	1973	(SANGON et al., 2018)
Casca de Arroz	KOH	-	2696	(MENYA et al., 2018)
Casca de Arroz	KOH	-	3000	(GUO et al., 2002)
Grãos de cafés	KOH	1058	1778	(LAKSACI et al., 2017)
Grãos de cafés usados	KOH	986,8	1699	(JUNG et al., 2016)
Casca de Banana	KOH	1287,3	1950	(MA et al., 2015)
Casca de coco	NaOH	1030	1620	(HASSAN; ABDEL-MOHSEN; FOUDA, 2014)
Compósito de casca de coco e alginato de cálcio	NaOH	892	733,8	(HASSAN; ABDEL-MOHSEN; FOUDA, 2014)
Cascas de amendoim	NaOH	-	309	(SILVA et al., 2017)
Casca de mangostim	ZnCl ₂	-	1621,8	(NASRULLAH et al., 2018)
Compósito de casca de mangostim e alginato	ZnCl ₂	48,94	890	(NASRULLAH et al., 2018)
Casca de castanhas	ZnCl ₂	970,9 (30 °C)	2869	(KUMAR; JENA, 2016)

*Análise realizada a 20 °C
 FONTE: O autor (2019).

Do QUADRO 2 percebe-se a variedade de precursores e diversos resultados para superfície e capacidade adsorptiva. Frequentemente, encontram-se agentes ativantes como bases ou ácidos fortes (KOH/NaOH) ou ainda alguns sais como ZnCl₂ ou K₃PO₄. Conforme a explicação de Marsh e Rodríguez-Reinoso, cada um desses ativadores gera características específicas atrativas para a produção de carvão ativado. Para comparar o efeito do agente ativador, observa-se seu efeito tendo o feno de arroz como material precursor. Ao trocar o agente ativador de K₃PO₄ para KOH, tem-se um aumento de cerca de 5 vezes na superfície BET e uma redução de 8 vezes na capacidade adsorptiva. Além disso, verifica-se a diversidade de materiais precursores que podem gerar carvão ativado. Dentre eles, a maior superfície BET é para o carvão ativado a partir de casca de arroz, portanto, este será tema de estudo a seguir.

2.4.1.1 Casca de arroz como carvão ativado

A casca de arroz devido a sua baixa umidade, grande quantidade de carbono e sílica e conteúdo de cinzas médio apresenta um grande potencial para materiais de valor agregado superior, incluindo como combustível. Após a queima das cascas, as cinzas poderiam ser utilizadas para fazer um carvão ativado como é estudado por (CHEENMATCHAYA; KUNGWANKUNAKORN, 2014). A composição das cascas de arroz é em torno de 37% de carbono, 9% de hidrogênio, 11% de nitrogênio, 9% de sílica e 35% de oxigênio. A maior parte da sua composição é hemicelulose (18%), celulose (36%), lignina (24%) e cinzas (19%). (LI et al., 2011).

As cascas de arroz possuem características especialmente interessantes para torná-lo em carvão ativado. Entre elas destacam-se a alta quantidade de hemicelulose, celulose e lignina, cuja última é a maior responsável para formação de carvão, e, logo, processo de adsorção. Ainda, destaca-se a adsorção com carvão ativado devido a sua área superficial, porosidade, capacidade alta de adsorção, rápida adsorção cinética (CHEENMATCHAYA; KUNGWANKUNAKORN, 2014) e grande capacidade para remoção de matéria orgânica natural. (MENYA et al., 2018).

2.4.1.2 Alginato

Alginato de sódio ($\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$) é um polissacarídeo linear derivado de ácido algínico constituído dos ácidos manurônico (1,4- β -d-manurônico) e glicurônico (α -l-glicurônico). Este se encontra na parede celular de algas marinhas marrons e contém entre 30 a 60% de ácido algínico. Através da conversão do ácido algínico a alginato de sódio, a solubilidade deste último é aumentada, o que auxilia a extração. Dentre as vantagens do alginato de sódio ressalta-se o comportamento líquido-gel em soluções aquosas. Isso acontece quando íons monovalentes (sódio no alginato de sódio) são trocados por íons divalentes (cálcio), e a solução passa de líquida a gelificada. As aplicações para o alginato são diversas, como na indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética, as quais se utilizam suas propriedades emulsificantes. (SANTOS, 2017; THAKUR et al., 2018).

Compósitos de hidrogéis são especialmente aplicáveis como adsorventes, o que é atribuído a sua capacidade adsorptiva, estrutura polimérica tridimensional e rede polimérica capaz de absorver grande quantidade de água. (DRAGET; SMIDSRØD;

SKJÅK-BRÆK, 2005). Este é amplamente utilizado para imobilização de carvão ativado nanotubos de carbono, nanopartículas de magnetita, as quais são utilizadas para remoção de resíduos em efluentes, como tintas, pigmentos e metais. (HEO; PARK, 2015) (MENYA et al., 2018).

2.4.1.3 Compósito de carvão ativado e alginato de sódio (CCAAS)

O carvão ativado a partir da casca de arroz poderia ser imobilizado através da utilização do alginato de sódio criando um compósito (CCAAS). Esse processo se mostra interessante visto que esse o custo poderia ser reduzido ao se utilizar alginato e ainda assim se mostra um material eficiente. Aliando-se o alginato de sódio ao carvão ativado se demonstra um processo viável de acordo com a literatura. (HASSAN; ABDEL-MOHSEN; FOUUDA, 2014).

Além disso, na remoção do adsorvente do efluente, ou ainda, na dessorção, a utilização do carvão ativado em pó se mostra desafiadora e até inviável. Isso acontece devido a forma em pó, que gera uma grande perda de carga. Do outro lado, o compósito de alginato com carvão ativado tem uma remoção mais fácil do efluente, e consequente regeneração também mais fácil. (JUNG et al., 2016).

Na literatura existem alguns estudos que utilizam o alginato de sódio para fazer a imobilização do carvão ativado os quais estão sumarizados no QUADRO 3. Através do QUADRO 3 é possível visualizar as variáveis comumente estudadas para os ensaios de adsorção dos autores citados. São elas: (i) a quantidade de adsorvente para um volume fixo de solução de azul de metileno; (ii) pH; (iii) concentração da solução de azul de metileno; (iv) temperatura; e (v) ensaios de regeneração. O estudo da quantidade de adsorvente e do pH tem por objetivo encontrar valores ótimos para os ensaios. É importante destacar que como o azul de metileno é catiônico, o pH afeta a relação da superfície do adsorvente. Já para os ensaios variando a concentração de azul de metileno em relação ao tempo, podem-se obter os parâmetros cinéticos. Por sua vez, através da temperatura obtêm-se os parâmetros termodinâmicos. Finalmente, o estudo de regeneração avalia a capacidade de reutilização e vida útil do compósito produzido.

QUADRO 3 – REFERÊNCIAS DA LITERATURA PARA COMPÓSITOS UTILIZANDO AZUL DE METILENO COMO CORANTE EM MATRIZ DE ALGINATO.

Material Precursor	Estudos de adsorção com variações de parâmetros	Autores
Casca de Mangostim	Razão fixa de carvão:alginato: 2:1 Quantidade de adsorvente: 0,01 a 0,1 g.L ⁻¹ pH: 2 a 10 Concentração: 20 a 100 mg.L ⁻¹ Temperatura: 25, 35, 45, 55, 65°C	NASRULLAH et al., 2018
Sericina	Razão fixa de carvão:alginato: 2:1 Concentração: 300 a 700 mg.L ⁻¹ por 27h Temperatura: 25, 35, 45, 55°C 5 ciclos de Regeneração	KWAK et al., 2018
Casca de coco	Razão fixa de carvão:alginato: 2:1 Quantidade de adsorvente: 1 a 10 g.L ⁻¹ pH: 2-12 Temperatura: 20, 40°C	HASSAN; ABDEL-MOHSEN; FOUDA, 2014
Grãos de café usados	Razão fixa de carvão:alginato: 1:1 pH: 3-11 Concentração: 20 a 100 mg.L ⁻¹ Temperatura: 10, 20 e 30°C 7 ciclos de Regeneração	JUNG et al., 2016
Bentonita e carvão ativado comercial	Razão fixa de carvão:alginato 1:1 pH (3-11) Concentração de 25 a 500 mg.L ⁻¹ Temperatura: 30, 40, 50°C 6 ciclos de Regeneração	BENHOURIA et al., 2015

FONTE: O Autor (2019).

2.4.2 Produção de carvão ativado

Adsorção com carvão ativado é interessante e preferível devido a sua área superficial, porosidade, capacidade alta de adsorção, rápida adsorção cinética (CHEENMATCHAYA; KUNGWANKUNAKORN, 2014) e grande capacidade para remoção de matéria orgânica natural (MON) (MENYA et al., 2018). O processo de carvão ativado geralmente ocorre em dois processos: carbonização e ativação (CHEENMATCHAYA; KUNGWANKUNAKORN, 2014). A ativação pode ser como um processo químico ou físico.

O carvão ativado é preparado em tal temperatura, de forma que, a parte volátil e de baixo peso molecular, resultante da pirólise, é removida, enquanto o carbono remanescente é ativado por meio de gases oxidantes, como o vapor ou o dióxido de

carbono. A eficiência desse processo é de, geralmente, 10-50%. (SUZUKI, 1990). O processo de carvão ativado geralmente ocorre em dois processos: carbonização e ativação (CHEENMATCHAYA; KUNGWANKUNAKORN, 2014). A ativação pode ocorrer tanto de forma física, quanto química.

Na ativação física o precursor é obtido através da carbonização em altas temperaturas em temperaturas inertes (400-700°C). Entretanto, a capacidade adsortiva ainda é pequena, e pode ser aumentada através de um segundo estágio em temperaturas mais altas (600-100°C) na presença de agentes oxidantes como vapor, ar dióxido de carbono e suas misturas (MENYA et al., 2018).

Já na via química a amostra é submetida a químicos inorgânicos (como cloreto de zinco, hidróxido de potássio ou ácido fosfórico), os quais tem um efeito catalítico na condensação pirolítica de carboidratos. Em seguida, a reação de carbonização pode ocorrer em temperaturas mais baixas, até entre 400 e 700°C. Os microporos, espaços ínfimos de 0,376 nm, são formados quando carbonizados ao redor dos finos cristais de sal inorgânicos. A lavagem ácida após a carbonização também produz microporos que são maiores em diâmetro do que aqueles formados pela ativação física (gasosa) (SUZUKI, 1990). O QUADRO 4 exemplifica as condições de ativação química da casca de arroz.

QUADRO 4 – ATIVAÇÃO QUÍMICA DE CASCA DE ARROZ.

Agente Ativador	Temperatura de ativação	Superfície BET	Referências
K ₃ PO ₄	450°C	336,4 m ² .g ⁻¹	CHEENMATCHAYA; KUNGWANKUNAKORN, 2014
NaOH	500°C	1226 m ² .g ⁻¹	YAUMI; BAKAR; HAMEED, 2018
ZnCl ₂	700°C	811 m ² .g ⁻¹	KALDERIS et al., 2008
KOH	750°C	2138 m ² .g ⁻¹	FU et al., 2019
KOH	750°C	2652 m ² .g ⁻¹	NAM; WANG; JEONG, 2018
KOH	800°C	2500 m ² .g ⁻¹	GUO et al., 2002
NaOH	800°C	527 m ² .g ⁻¹	ZHANG et al., 2017

Fonte: O autor (2019).

Os estudos apresentados no QUADRO 4 representam a grande variedade de agentes ativadores e temperaturas de ativação. Além do mais, as condições de ativação dos estudos acima também são variadas, com ar, vapor ou nitrogênio. Dessa forma, percebe-se a importância das fases de pirólise e ativação, visto que, elas

definem o tamanho e forma dos microporos. As condições escolhidas podem formar uma peneira molecular de carbono (PMC). As aplicações de PMC são diversas, destacando-se na separação de nitrogênio e oxigênio no ar, com base na diferença das taxas de difusão dessas fases nos microporos. Além disso, a ativação química se mostra muito atrativa devido ao uso de baixas temperaturas e maior rendimento quando comparado com a ativação física. (SUZUKI, 1990).

Os agentes ativadores podem ser utilizados com a casca de arroz em razões de impregnação distintas. Segundo a revisão de Menya e colaboradores (2018), a capacidade adsortiva é superior para razões de impregnação iguais a 1:3, portanto, essa é a razão que será adotado no procedimento experimental.

2.4.3 Características do carvão ativado

As características principais do carvão ativado são o teor de cinzas, pH, número de azul de metileno, área superficial e capacidade de adsorção. Dentre a composição do carvão ativado, se destacam as cinzas. Elas estão presentes em pequenas quantidades (entre 1 e 12%) e são constituídas por sílica, alumina, ferro, e metais alcalinos. São responsáveis por aumentarem a hidrofiliabilidade, o que é especialmente interessante quando o uso do carvão ativado é para tratamento de água, e também, possuem efeitos catalíticos durante ativação e regeneração, o que influencia na distribuição dos poros (SUZUKI, 1990).

A capacidade de adsorção é a quantidade adsorvida e pode ser determinada a partir de testes com um efluente a ser purificado por meio das curvas de adsorção. Além disso, a área total é calculada por meio da equação de BET a partir de dados de adsorção e dessorção em condições específicas. (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Além disso, este é utilizado em duas formas principais, em pó, granulado e peletizado. O carvão ativado em pó (CAP) ou também chamado de PAC – *powdered activated carbon*, tem o seu tamanho médio entre de 15 a 25 μm . Esse tamanho garante que a difusão intraparticular não seja a etapa limitante do processo (SUZUKI, 1990). O CAP como tem sido usado comercialmente como descolorante em processo alimentícios (refinamento de açúcar, produção de óleo, produção de glutamato de sódio e preparação de vinho) e no tratamento de água para consumo e como

efluentes). Quando empregado na fase líquida, a carga de superfície se torna uma medida importante, visto que esta influencia a facilidade de sedimentação por coagulação e filtração para separação do PAC do líquido pós-adsorção (SUZUKI, 1990).

A outra forma comercial é como carvão ativado granular (CAG), ou também *granular activated carbon* (GAC), em que o carvão é moído ou no formato de pellets, preparados por granulação de pó pulverizado utilizando agentes ligantes como alcatrão de hulha. Para fase gasosa são empregados carvão entre 4 e 6 mm, enquanto para outros fins a granulometria é de 4/8 mesh ou 10/20 mesh. Utiliza-se na fase gasosa para recuperação de solvente e purificação de ar. Já na fase líquida, quando a fase intra-partícula se torna limitante, é interessante o uso de CAG (SUZUKI, 1990).

2.4.4 Parâmetros da produção de carvão ativado

Diferentes adsorventes possuem características diferentes em relação a adsorção, dessa forma deve-se investigar as razões pelas quais um ou o outro não são eficientes. Os parâmetros que influenciam são diversos, como temperatura de ativação, concentração de agente ativador e pH.

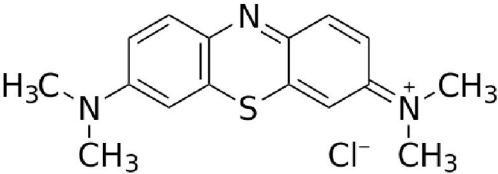
Foi observado que se a temperatura de ativação for superior a 900°C, a área superficial é reduzida, (LIU et al., 2016). Outro fator é a superfícies e poros do adsorvente criado, quanto mais heterogênea e com maiores números de poros diferentes, melhor é a adsorção, devido à alta área superficial comprovada pela análise BET. Ainda, tem-se a quantidade de adsorvente como fator limitador. Teoricamente, quanto maior a quantidade de amostra na solução, maior seria a remoção do poluente estudado. Entretanto, na prática isso nem sempre se apresenta (CHEENMATCHAYA; KUNGWANKUNAKORN, 2014).

O tempo de ativação também é um importante parâmetro. Este não deve ser muito curto, pois pode resultar em pouca capacidade de adsorção, e não muito longo, pois causará um carvão macio e aglomerado. (ABDULLAH AM, 2015).

2.5 AZUL DE METILENO

O azul de metileno é um corante catiônico, sendo um dos mais amplamente utilizados em aplicações industriais. Dentre elas se destacam tingimento de algodão, madeira e seda. (RAFATULLAH et al., 2010). Apesar de não ser considerado altamente tóxico, seus efeitos são nocivos. Pode causar aceleração do batimento cardíaco, náuseas e vômitos. (HASSAN; ABDEL-MOHSEN; FOUUDA, 2014). A estrutura química, a massa molar e o comprimento de onda desta molécula são apresentados no QUADRO 5.

QUADRO 5 – CARACTERÍSTICAS DO AZUL DE METILENO.

Estrutura molecular	
Fórmula molecular	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Massa molar	$319,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Comprimento de onda	664 nm

Fonte: Adaptado de AHMED, 2016.

O azul de metileno como um aromático heterocíclico é uma excelente escolha para avaliação da capacidade adsorptiva e porosidade. A adsorção dele em carvão ativado ocorre devido às interações eletrostáticas, as quais são influenciadas pelo pH da solução e carga da superfície. (AHMED, 2016).

2.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

No planejamento científico tradicional um fator de influência é variado por vez, enquanto todos os outros são mantidos como constantes. Esse procedimento é oneroso visto que causa uma repetição de experimentos muito grande, diretamente proporcional ao número de fatores de influência. Alternativamente a esse procedimento tem-se o planejamento fatorial de experimentos, em que um experimento é planejado e desenhado tal que os dados apropriadas sejam coletados. Assim, o planejamento fatorial de experimentos é feito de forma que vários fatores sejam variados simultaneamente e analisados de forma apropriada minimizando o

número de experimentos. (ANTONY; ROY, 1998; HAMDÍ et al., 2016). A grande valia desse método é analisar não apenas o efeito dos fatores de forma individual, mas principalmente seu efeito de interação no determinado processo. (REGTI et al., 2017). Os fatores são previamente pesquisados na literatura para o planejamento experimental poder ser implementado. São escolhidos os fatores que influenciam aquele processo e estipulados os níveis de variação. A forma linear de representação desse modelo, considerando dois fatores, está apresentada na EQUAÇÃO (23). (TOBIAS; TRUTNA, 2013).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{1,2} X_1 X_2 + \text{erro experimental} \quad (23)$$

Em que, Y é a variável de resposta, X_1 e X_2 são os fatores de influência do processo, β_0 é a representação numérica de Y quando os efeitos de X_1 e X_2 são 0, β_1 e β_2 são os efeitos de X_1 e X_2 , respectivamente, e $\beta_{1,2}$ é efeito de interação entre X_1 e X_2 .

Considerando um planejamento de três níveis, o qual é comumente escrito como 3^k , e dois fatores, teremos um planejamento de experimentos com 9 experimentos. Três níveis são interessantes visto que é possível visualizar a curvatura da função resposta visto que auxilia na investigação da relação quadrada entre a resposta com cada um dos fatores. Uma vez realizado o planejamento experimental, os resultados podem ser analisados através da metodologia de superfície de resposta. Esse é um método aliado e posterior ao planejamento de experimentos, em que são obtidas as superfícies de resposta. (TOBIAS; TRUTNA, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos, em sua maioria, foram realizados no Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (LEPSP) no Centro Politécnico – UFPR. Eles consistiram na preparação da casca de arroz, processo de impregnação, e demais etapas preparatórias.

Os materiais e métodos foram divididos em quatro etapas principais: (i) a caracterização da casca de arroz, apresentada no item 3.1; (ii) a preparação do carvão ativado, apresentada no item 3.2; análise das características adsorptivas do carvão ativado, apresentada no item 3.3; e, finalmente, a adsorção do CCAAS ativado na remoção de azul de metileno, apresentada no item 3.4.

A caracterização das cascas de arroz foi feita através da análise da composição química, da análise de MEV e EDS. As cascas de arroz tiveram sua composição química analisada pelo Departamento de Engenharia de Alimentos da UEPG. As análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR no Centro Politécnico.

Na preparação do carvão ativado, as principais etapas foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (LEPSP) no Centro Politécnico, UFPR. Essas etapas consistem no planejamento experimental, processo de impregnação, produção percentual e imobilização do carvão ativado em alginato de sódio. Já a ativação química com etapa de queima da casca de arroz foi realizada no Laboratório de Tecnologia Inorgânica e de Cerâmica do Departamento de Engenharia Química, também no Centro Politécnico, UFPR.

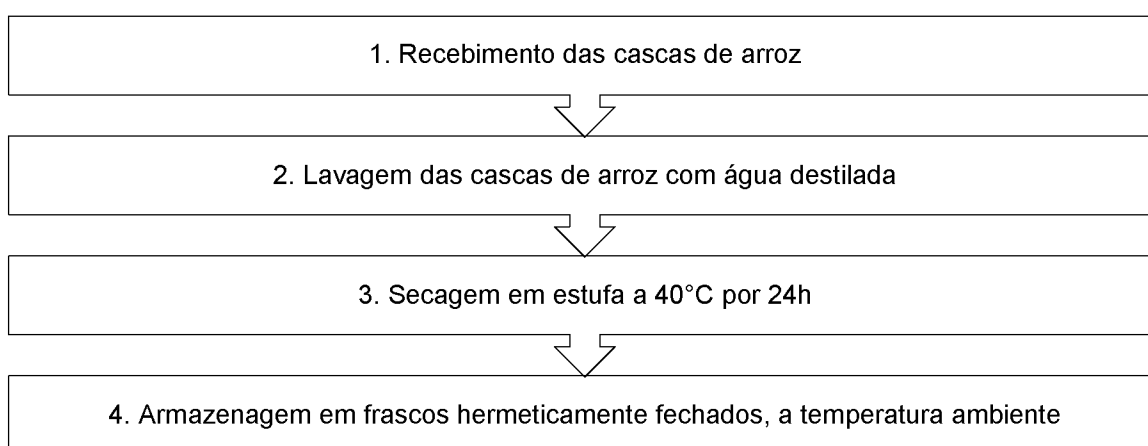
Os ensaios de adsorção e leituras com o espectrofotômetro foram realizados nos Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação e no Laboratório de Engenharia Bioquímica e de Biotecnologia termodinâmica, ambos no Centro Politécnico, UFPR. Tanto o carvão de casca de arroz, quanto o CCAAS produzido, foram analisados pelo método BET, MEV e EDS. Por fim, a análise da área superficial pelo método BET foi realizada pelo Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis (UFPR), em Palotina.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ

3.1.1 Preparação da casca de arroz

A casca de arroz foi obtida pelo fabricante Broto Legal Alimentos LTDA., localizado em Porto Ferreira no estado de São Paulo, a qual está representada pela FIGURA 17. A casca foi inicialmente lavada e secada a 40°C e em seguida armazenada em frascos hermeticamente fechados, segundo o procedimento na FIGURA 13.

FIGURA 13 – PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DA CASCA DE ARROZ.



Fonte: O autor (2019).

3.1.2 Composição química da casca de arroz

As análises da composição química da casca de arroz, umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo, foram realizadas seguindo a norma ASTM D3172 (ASTM INTERNATIONAL, 2013).

- Umidade: A determinação da umidade foi realizada por secagem em estufa com temperatura controlada a 105 °C por 24 h. (ASTM D3173);
- Material volátil: A quantidade de material volátil foi obtida pela queima em mufla com cadinho tampado a 900 °C durante sete minutos. (ASTM D3175);

- Cinzas: A determinação das cinzas foi realizada por meio da carbonização da amostra em mufla a uma temperatura de 700 °C durante um período de 4 h (ASTM D3174);
- Carbono fixo: A quantidade de carbono fixo (CF) foi determinada a partir da diferença entre a massa inicial de amostra (m_i) e as demais análises de umidade (UM), cinzas (CI) e material volátil (MV), de acordo com a Equação (24), estipulada pela ASTM D3172.

$$CF = m_i - UM - CI - MV \quad (24)$$

3.1.3 Análise da área superficial pelo Método BET

As isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Nova 2000e da Quantachrome. As amostras foram secas em estufa por 24 horas a 100°C, a fim de garantir a retirada de impurezas do material, como por exemplo, umidade. Após, foram submetidas a um pré-tratamento a 100°C por 4 h, sob vácuo para retirar toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Por fim, foram caracterizadas através de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77,3 K.

3.1.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O conhecimento da superfície do material se demonstra de grande importância para se determinar reações, materiais e fenômenos. Para suprir essa necessidade, foi-se primeiro utilizado a microscopia ótica, a qual, entretanto, apresenta efeito à difração de luz à ordem de grandeza do comprimento de onda da luz. A microscopia eletrônica apresenta resultado bastante melhorado, no qual uma amostra sólida é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons. (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU com aumentos de 150 a 7.000 vezes, com potencial de 15,0 kV. Este equipamento possui resolução de 3 nm e analisa aspectos tridimensionais por estereoscopia de elétrons secundário.

3.1.5 Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

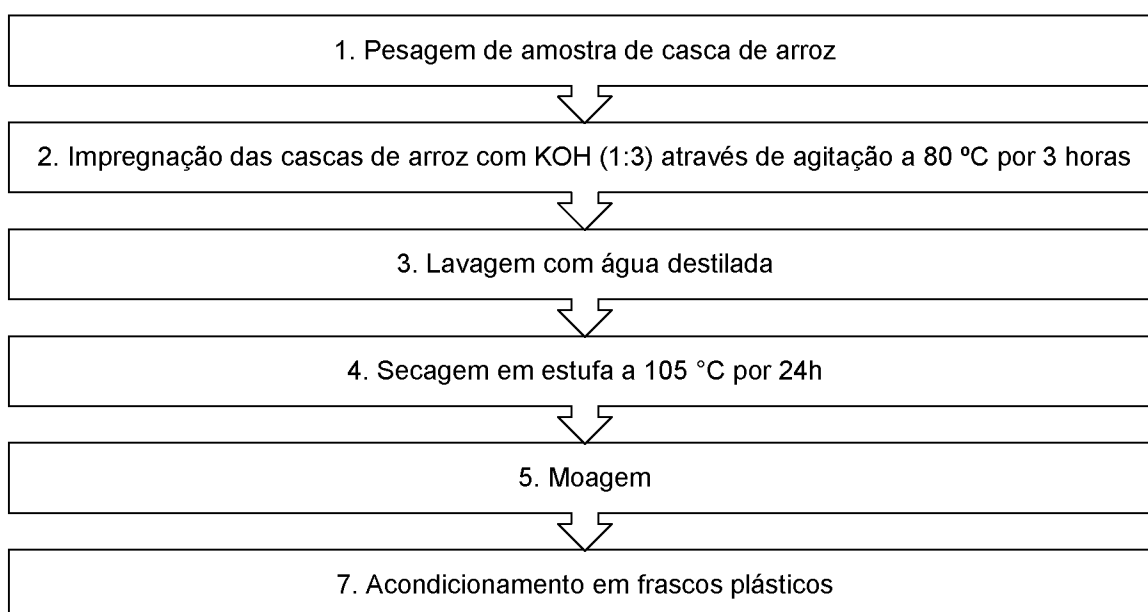
A espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) foi realizada por um detector de raios X acoplado ao MEV, o qual permite coletar fótons produzidos pelo feixe de elétrons primários. O espectro obtido como resultado possibilita a identificação de elementos químicos contidos na amostra. Para tal, o equipamento utilizado foi o mesmo microscópio da análise de MEV com auxílio de um software AZ Tech (*Advanced*) com detector tipo SDD de 80 mm².

3.2 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A partir de dados da literatura o presente estudo desenvolveu uma metodologia para a preparação do carvão ativado e a otimização do processo. O procedimento para o preparo do carvão ativado foi realizado conforme estudos realizados por Cheenmatchaya e Kungwankunakorn (2014), em que o mesmo processo de impregnação foi realizado, porém foi usado outro agente ativador químico, KOH.

A partir da casca de arroz seca, foi realizado o processo de ativação, por meio da impregnação, de pirólise e de lavagem, conforme indicado na FIGURA 14.

FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PREPARAÇÃO DA CASCA DE ARROZ.



FONTE: O autor (2019).

O hidróxido de potássio, cloreto de cálcio, alginato de cálcio, foram obtidos da Sigma-Aldrich e utilizados como recebidos. Os demais reagentes utilizados possuíam alto grau de pureza, todas as soluções foram preparadas com água destilada e realizadas sob agitação magnética constante e temperatura ambiente.

3.2.1 Planejamento experimental

O planejamento experimental proposto teve como base os parâmetros que possuem maior influência, conforme a literatura, em um processo de produção de carvão ativado por ativação química (MENYA et al., 2018). Dentre os diversos parâmetros de processo foram escolhidos o tempo e a temperatura de ativação. Para o aperfeiçoamento do processo produtivo e obtenção do carvão ativado foi utilizado o planejamento fatorial de 3^2 com triplicata no ponto central. A temperatura de ativação foi variada de 400 a 500 °C e o tempo de ativação de 30 a 90 min, mantendo-se a razão de impregnação fixa em 1:3. A definição dos níveis da matriz do planejamento experimental é apresentada na TABELA 2.

TABELA 2 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Parâmetro	-1	0	1
Temperatura de ativação (°C)	400	450	500
Tempo de ativação (min)	30	60	90

FONTE: O autor (2019).

Os dados foram analisados utilizando o software Statistica (Stat-Ease, EUA) e para todas as análises considerou-se um nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$). Para o estudo de otimização, levou-se em conta, a produção percentual, e a remoção calculada pelo número de azul de metileno, dessa forma, a função desejabilidade foi utilizada para a busca do ponto ótimo. O planejamento foi realizado de modo aleatório, sendo sorteado a cada dia, de modo a não haver qualquer influência nos ensaios. A combinação dos parâmetros e a nomenclatura de cada amostra são apresentadas na TABELA 3.

TABELA 3 – PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO COM 3² PONTO CENTRAL.

Amostra	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)
Q1	1	1	500	90
Q2	1	0	500	60
Q3	1	-1	500	30
Q4	0	1	450	90
Q5	0	0	450	60
Q6	0	0	450	60
Q7	0	0	450	60
Q8	0	-1	450	30
Q9	-1	1	400	90
Q10	-1	0	400	60
Q11	-1	-1	400	30

FONTE: O autor (2019).

3.2.2 Processo de impregnação

A impregnação das cascas de arroz foi realizada utilizando uma razão de 1:3 entre cascas de arroz e agente químico (KOH). A escolha do agente químico foi realizada com base na literatura comparando-se eficiência e utilização dos diferentes reagentes. (MENYA et al., 2018). (MASOUD et al., 2016).

A mistura da solução de hidróxido de potássio e casca de arroz permaneceu sob agitação a temperatura de 80°C por um tempo de contato de 3 h. Após este tempo, o material foi lavado com água destilada e, posteriormente, seco na estufa com uma temperatura de aproximadamente 105 °C por um período de 24 h. Finalmente a casca de arroz impregnada foi guardada em frascos plásticos a temperatura ambiente.

3.2.3 Processo de ativação

O processo de ativação foi realizado em forno o qual permaneceu entre 30 a 90 minutos com temperatura de ativação entre 400 e 500°C, de acordo com o planejamento experimental (FIGURA 14) com uma taxa de aquecimento de 5°C/min até ser atingida a temperatura de ativação.

3.2.4 Produção porcentual de carvão ativado

A produção do carvão ativado pode ser calculada com uso da EQUAÇÃO (25).

$$P_{CA} = \left(\frac{m_{CAf}}{m_{CAi}} \right) \cdot 100 \quad (25)$$

Sendo P_{CA} , a produção do carvão ativado, em que, m_{CAf} , é a massa no final de carvão ativado no seu processo de produção em grama, e m_{CAi} massa de casca de arroz inicial (g) depois da impregnação.

3.2.5 Imobilização do carvão ativado em alginato

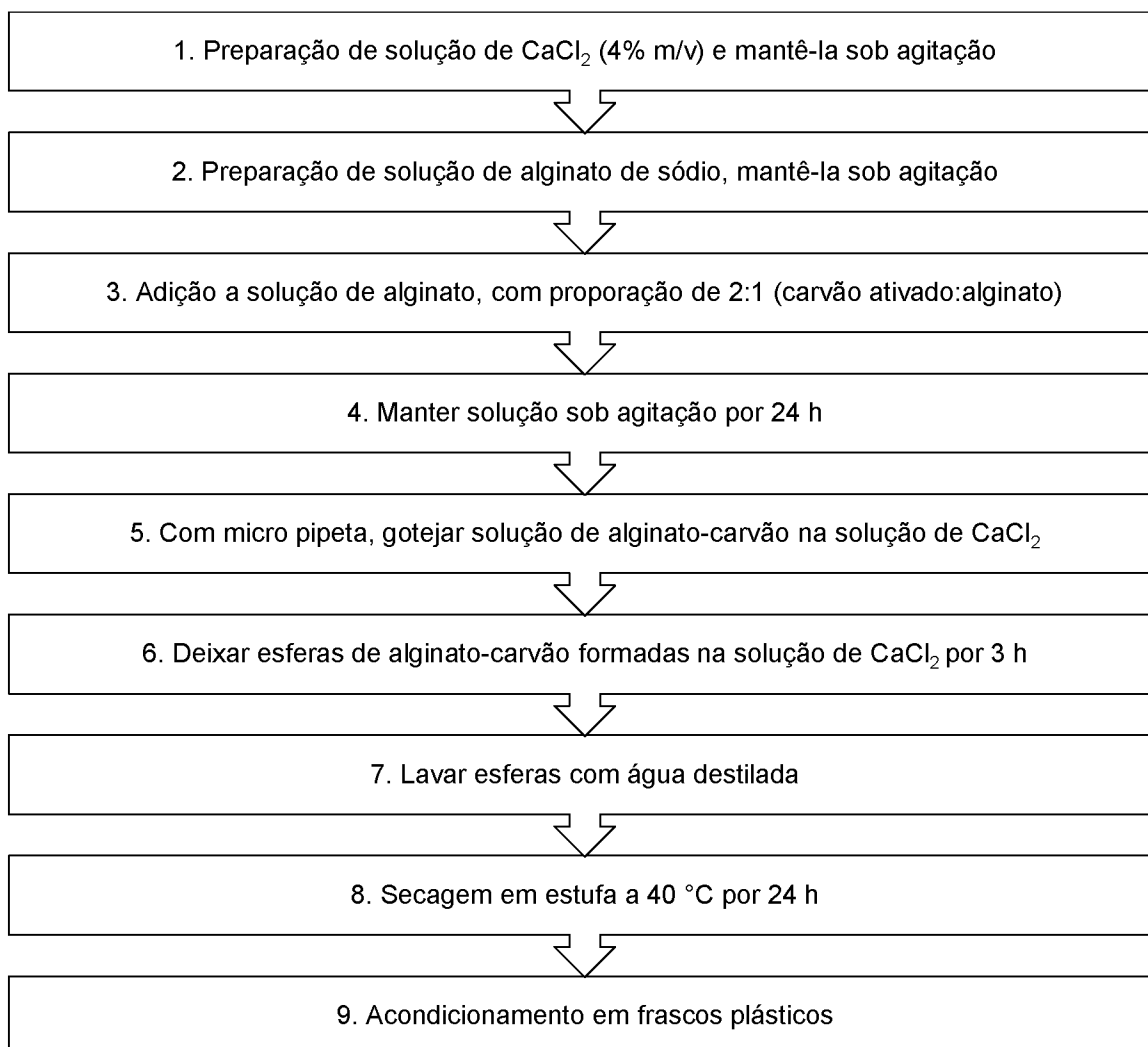
O processo de encapsulação do carvão ativado de casca de arroz em alginato de sódio foi realizado baseando-se com o procedimento padrão apresentado por NASRULLAH et al., 2018 (FIGURA 16). Através desse procedimento experimental, são obtidas as esferas de carvão e alginato na razão entre carvão e alginato definido como 2:1. Um esquema da encapsulação pode ser visualizado na FIGURA 15.

FIGURA 15 – PRODUÇÃO DE CCAAS.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 16 – REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CCAAS.



FONTE: O autor (2019).

3.3 CARACTERÍSTICAS ADSORTIVAS DO CARVÃO ATIVADO

3.3.1 Análise de área superficial pelo método BET

A análise de área superficial se utiliza da teoria apresentada no item 2.3.2.2 Isoterma de BET. O valor principal dessa técnica é investigar irregularidades em superfícies e no interior dos poros. O método é baseado a partir da EQUAÇÃO (17).

3.3.2 Número de azul de metileno

A caracterização do carvão ativado é realizada através da medição de diferentes propriedades, desde a área superficial, densidade, resistência a abrasão e conteúdo de cinzas. Outra medida relevante é a distribuição dos poros no carvão ativado. Essa é realizada a partir de substâncias baratas, e que são utilizadas para todas as amostras e em seguida comparadas. Uma dessas substâncias é o iodo (ASTM D4607), a qual define o tamanho dos poros de até 2 nm, enquanto o número de moles define poros largos de até 50 nm. Outro indicador da capacidade adsortiva é o número de azul de metileno (AM_N), o qual define macro e mesoporos. (RAPOSO; DE LA RUBIA; BORJA, 2009).

A análise foi conduzida sob agitação contínua a temperatura controlada com o equipamento shaker (Nova Ética, modelo 430-RDBP) conforme procedimento apresentado por GONÇALVES et al., 2010. Para isto, aproximadamente 0,5 g de carvão ativado foi colocado em contato com 50 mL da solução de azul de metileno (8 mg.L^{-1}) mantidos sob agitação constante de 120 rpm, a temperatura aproximada de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de contato de 24 horas. Ao final da agitação foram realizadas uma filtração e a concentração remanescente de corante no filtrado foi determinada por absorvância utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (Pró-Análise, UV1100) com um comprimento de onda de 664 nm.

A porcentagem de remoção, ou o número de azul de metileno, pode ser calculado através da EQUAÇÃO (26).

$$R_{AM} = \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) \cdot 100 \quad (26)$$

Sendo, R_{AM} a remoção do azul de metileno (%), a concentração inicial de azul de metileno e C_f a concentração final de azul de metileno medida em mg.L^{-1} .

A concentração é calculada a partir da medição da absorvidade, a qual gerou uma curva de absorvância previamente. Esta curva corresponde à relação gráfica entre os valores de absorvância (A) e os de concentração (C). A partir de soluções de concentração conhecida é medido a sua absorvância, em triplicata, no espectrofotômetro.

3.4 ADSORÇÃO DO CCAAS ATIVADO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

A adsorção do compósito de carvão ativado, produzido a partir da casca de arroz, e alginato de sódio foi realizada utilizando azul de metileno. A avaliação da sua eficiência de adsorção foi feita a partir da remoção do corante, medido pela leitura de absorbância, e pela capacidade adsortiva apresentada pelo adsorvente. Para otimizar a adsorção pelo CCAAS, alguns parâmetros foram considerados, os quais são:

1. Dosagem de adsorvente;
2. pH da solução de azul de metileno;
3. Concentração inicial de azul de metileno;
4. Tempo de contato;
5. Temperatura.

O método utilizado para avaliar cada um dos cinco parâmetros será descrito nos itens a seguir. Esses estão de acordo com os parâmetros apresentados na revisão da literatura, apresentado no QUADRO 3.

3.4.1 Determinação da influência de parâmetros no processo de adsorção

Os parâmetros foram avaliados através da capacidade adsortiva, calculada pela EQUAÇÃO (27).

$$q_t = \left(\frac{C_i - C_f}{m_{ads}} \right) \cdot V \quad (27)$$

Sendo q_t a capacidade adsortiva do carvão ativado para o azul de metileno no tempo em estudo, m_{ads} a massa de CCAAS utilizada (g), V o volume da solução de azul de metileno (L) e $C_{i,f}$ as concentrações iniciais e finais da solução em agitação de azul de metileno (mg.L^{-1}). Os ensaios foram realizados utilizando um shaker (Nova Ética, modelo 430-RDBP) com velocidade de agitação aproximada de 120 rpm e em triplicata. Posteriormente, foi realizada uma filtração e a concentração remanescente de corante no filtrado foi determinada por absorbância utilizando um

espectrofotômetro UV-VIS (Pró-Análise, UV1100) com um comprimento de onda de 664 nm.

A dosagem de carvão ativado foi o primeiro parâmetro de processo avaliado. O seu teor na solução variou entre 0,2 e 2,0 g.L⁻¹, com as demais condições experimentais fixas conforme apresentado na TABELA 4.

TABELA 4 – EFEITO DA DOSAGEM DE CCAAS NA ADSORÇÃO DO AUZL DE METILENO.

Parâmetro	Condição Experimental
Dosagem de CCAAs (g.L ⁻¹)	0,2, 0,4, 0,8, 1,2, 1,6, 2,0
pH	10
T (°C)	25
C _i (mg.L ⁻¹)	50
Tempo de ensaio (h)	24

FONTE: O autor (2019).

Em seguida, a partir da condição de melhor dosagem, foi realizado o ensaio com variação de pH. As condições experimentais estão descritas na TABELA 8.

TABELA 5 – EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DO AUZL DE METILENO.

Parâmetro	Condição Experimental
pH	2, 4, 6, 8, 9, 10
Dosagem de CCAAs (g.L ⁻¹)	2,0
T (°C)	25
C _i (mg.L ⁻¹)	50
Tempo de ensaio (h)	24

FONTE: O autor (2019).

Através dos resultados da melhor dosagem e do melhor pH, foi feito o estudo da cinética, apresentado no item a seguir.

3.4.2 Determinação da cinética de adsorção

As condições experimentais para a cinética foram determinadas a partir da literatura, utilizando o QUADRO 3 como referência, e estão na TABELA 6.

TABELA 6 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO.

Parâmetro	Condição Experimental
pH	8
Dosagem de CCAAs (g.L ⁻¹)	2,0
T (°C)	25
C _i (mg.L ⁻¹)	20, 40, 80, 100
Tempo de ensaio (min)	1, 2, 4, 8, 16, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 360, 480, 1440

FONTE: O autor (2019).

3.4.3 Determinação das isotermas de adsorção

Por fim, a fim de se obter os parâmetros termodinâmicos, foi realizado o ensaio das isotermas de adsorção, sendo as condições experimentais representadas na TABELA 7.

TABELA 7 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO.

Parâmetro	Condição Experimental
pH	8
Dosagem de CCAAs (g.L ⁻¹)	2,0
T (°C)	25
C _i (mg.L ⁻¹)	10, 20, 40, 80, 100, 200, 300, 500, 2000, 4000, 6000
Tempo de ensaio (h)	24

FONTE: O autor (2019).

3.4.4 Análise da regeneração do CCAAS

Foram utilizadas 0,1 g de CCAAS em 50 mL de solução de azul de metileno a 100 mg.L⁻¹ em constante agitação a 25°C por 24h. Em seguida, a solução foi filtrada, o soluto teve a sua absorbância lida. Já as CCAAS foram lavadas com água destilada, secas em estufa a 40°C por 24h. Em seguida as CCAAs foram colocadas em 200 mL de solução de metanol por 24h. Então, a solução foi filtrada, e as CCAAS foram

lavadas com água destilada, secas em estufa a 40°C por 24h. Esse procedimento foi repetido por 5 vezes para aferição de 5 ciclos de regeneração.

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ

4.1.1 Composição química da casca de arroz

A determinação da composição química do material precursor (umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo) é extremamente importante, visto que indica a performance do carvão ativado em estudo. A característica visual da casca de arroz pode ser visualizada na FIGURA 17.

FIGURA 17 – CASCA DE ARROZ IN NATURA.



FONTE: O autor (2019).

A composição química da casca de arroz do presente estudo foi de 7,15% de umidade, de aproximadamente 76,75 % de teor de material volátil, e 1,32 % de teor de cinzas e carbono fixo 14,19%, sendo os três últimos valores em base seca. Segundo a TABELA 8, podemos comparar diversos materiais precursores com a casca de arroz do presente estudo.

Conforme analisado na TABELA 8, é visto que a porcentagem de material volátil é bastante similar ao dos outros resíduos que são precursores de carvão ativado. Entretanto a quantidade de cinzas e de carbono fixo são diferentes dos outros materiais precursores.

TABELA 8 – COMPOSIÇÃO DE MATERIAIS PRECURSORES DE CARVÃO ATIVADO.

Material Precursor	Material Volátil (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)	Referência
Cascas de arroz	76,75	14,19	1,32	Presente Estudo
<i>A. integer</i>	33,1	3,8	51,7	SELVARAJU; BAKAR, 2017
Poda de oliveira	77,05	3,29	13,01	MAMANÍ et al., 2019
Semente de Girassol	63,96	4,84	26,30	MORALI; DEMIRAL; ŞENSÖZ, 2018
Caule de uva	63,13	8,7	21,17	OZDEMIR et al., 2014
Casca de avelã	76,80	0,90	15,63	LIVANI; GHORBANI; MEHDIPOUR, 2018
Palha de Trigo	68,2	8,0	23,2	RATAN; KAUR; ADIRAJU, 2018
Espiga de Milho	58	8,5	30,6	RATAN; KAUR; ADIRAJU, 2018

FONTE: O autor (2019).

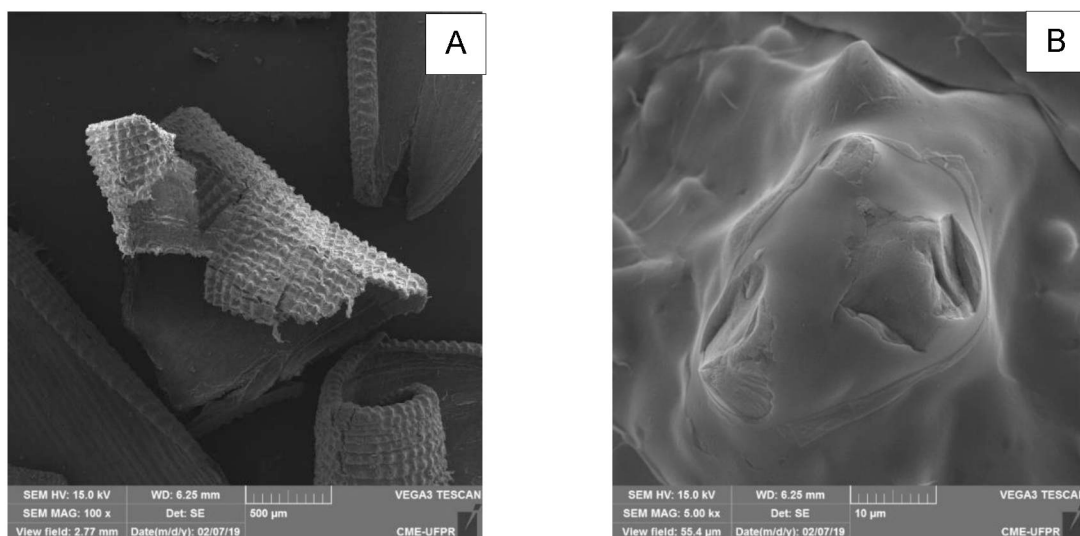
Na TABELA 8, observa-se que a quantidade de material volátil é equiparável a poda de oliveira, a casca de avelã e, também, à palha de trigo. Entretanto, ao analisar a quantidade de cinzas, o valor dela é muito superior à dos outros materiais precursores. Essa alta quantidade de cinzas é algo desvantajoso para as cascas de arroz como precursoras de um carvão ativado. Este, por sua vez, terá sua área superficial reduzida. Essa mesma explicação pode ser concedida a baixa quantidade de carbono fixo, o que também irá reduzir a eficiência de adsorção devido à baixa área superficial do carvão ativado produzido.

4.1.2 Análise de MEV e EDS

As análises de MEV foram realizadas a fim de se obter a estrutura morfológica da casca de arroz e encontram-se na FIGURA 18, as quais podem ser visualizadas com uma maior ampliação no APÊNDICE 1 – IMAGENS DE MEV DA CASCA DE ARROZ.

Através da análise da FIGURA 18 é possível observar como é a casca de arroz naturalmente. É possível visualizar as fibras representadas no aumento de 100 vezes. Já na aproximação de 5000 vezes, tem-se que a casca porta poucos poros, sendo principalmente lisa com pequenas elevações e ranhuras.

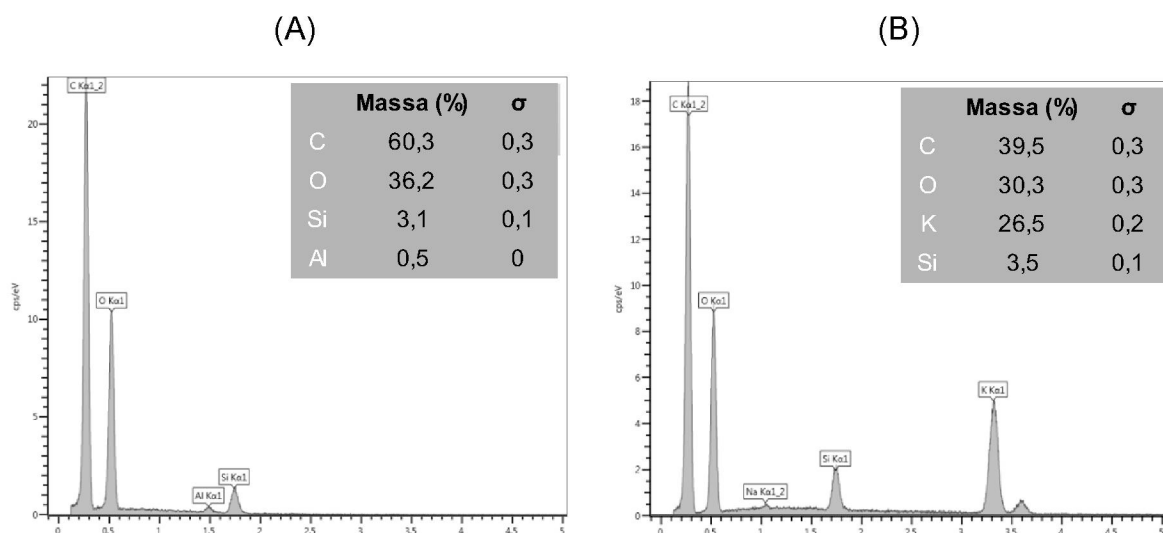
FIGURA 18 – MEV DA CASCA DE ARROZ COM APROXIMAÇÃO DE 100 (A) E 5000 VEZES (B).



FONTE: O autor (2019).

Na FIGURA 19 e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é possível observar a composição elementar na superfície externa e interna, respectivamente, obtida pela análise EDS.

FIGURA 19 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR PARA A SUPERFÍCIE EXTERNA DA CASCA DE ARROZ.



A - Composição elementar para a superfície externa da casca de arroz. B - Composição elementar para a superfície interna da casca de arroz

FONTE: O autor (2019).

O elemento com maior quantidade encontrada foi o carbono com um valor aproximado de 60 % para a área externa, enquanto para a interna foi igual a 39,5 %.

Essa alta quantidade de carbono é esperada em um bom precursor de carvão ativado. O oxigênio é o segundo maior componente em ambas as áreas sendo igual a 36 e 30% para a parte externa e interna, respectivamente. Ainda, em ambas partes foi observada uma quantidade de silício (cerca de 3%). Vale destacar também a quantidade de potássio encontrada na área interna igual a 26%. O estudo de Zhang e colaboradores (2019) indica que a presença de potássio durante a etapa de carbonização é benéfica, visto que este catalisa a degradação da hemicelulose e celulose.

4.2 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

As cascas de arroz foram preparadas de acordo com o procedimento experimental. As etapas e as imagens coletadas podem ser visualizadas na FIGURA 20.

FIGURA 20 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CASCA DE ARROZ.



FONTE: O autor (2019).

4.2.1 Produção percentual de carvão ativado

A produção percentual é diretamente influenciada pelas condições experimentais utilizadas na realização de cada experimento. Os valores obtidos para cada condição de operação são apresentados na TABELA 9.

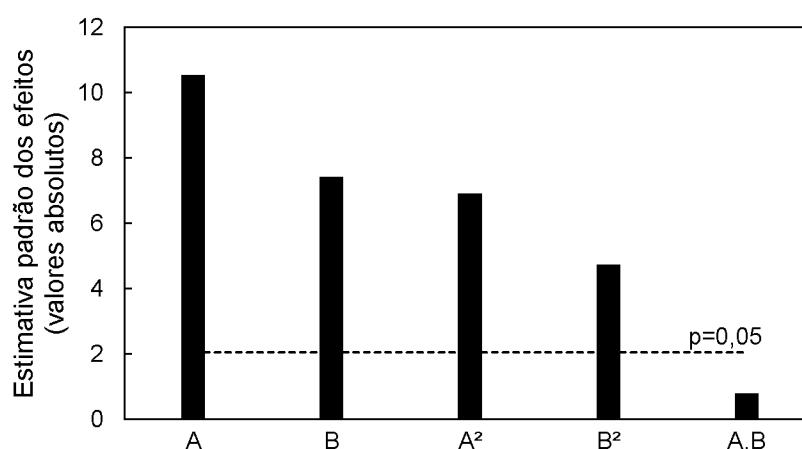
TABELA 9 – PRODUÇÃO PORCENTUAL DE CARVÃO ATIVADO DE ACORDO COM PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

T_{AT} (°C)	t (min)	T_{AT} (°C)	t (min)	P_{AP}
1	1	500	90	75,2%
1	0	500	60	75,8%
1	-1	500	30	77,2%
0	1	450	90	74,9%
0	0	450	60	76,9%
0	0	450	60	77,6%
0	0	450	60	76,9%
0	-1	450	30	75,9%
-1	1	400	90	71,7%
-1	0	400	60	73,8%
-1	-1	400	30	74,2%

FONTE: O autor (2019).

O efeito da temperatura e do tempo de ativação na produção percentual podem ser observados através do gráfico de Pareto, com um nível e confiança de 95%. Essa análise pode ser vista pela FIGURA 21.

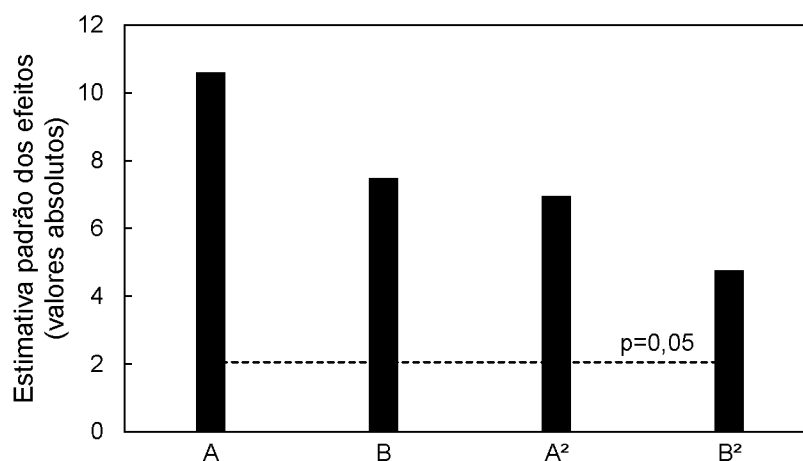
FIGURA 21 – GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS PARA PRODUÇÃO PORCENTUAL.



A – Temperatura de ativação; B – Tempo de ativação. FONTE: O autor (2019).

Por meio da FIGURA 21 é possível observar que os efeitos da temperatura e do tempo de ativação são similares na sua proporção. Todavia, o fator conjugado da temperatura e tempo de ativação não apresenta significância. Dessa forma, foi realizada uma segunda análise, retirando esse fator.

FIGURA 22 – GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS PARA PRODUÇÃO PORCENTUAL SEM EFEITO TEMPERATURA PELO TEMPO DE ATIVAÇÃO.



A – Temperatura de ativação; B – Tempo de ativação. FONTE: O autor (2019).

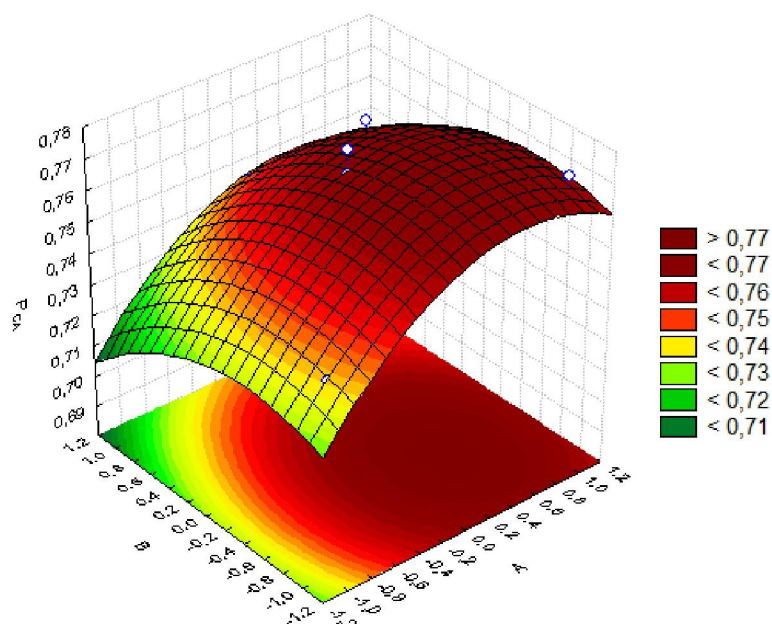
A superfície de resposta da produção percentual pode ser gerada através da EQUAÇÃO (28), e apresentada por meio da FIGURA 23.

$$P_{AP} = 0,7682 + 0,0140 T_{AT} - 0,01518 T_{AT}^2 - 0,0092 t - 0,0097 t^2 \quad (28)$$

Sendo, P_{AP} a produção percentual do carvão ativado calculado pela EQUAÇÃO (25), T_{AT} a temperatura de ativação e t o tempo de ativação. Vale ressaltar, que a EQUAÇÃO (28) encontra-se com as variáveis codificadas de acordo com o planejamento experimental, na TABELA 2. O ajuste apresentado na EQUAÇÃO (28) possui um R^2 igual a 0,9047 através do cálculo do software *Statistica*.

Através da FIGURA 23 observa-se que a região do experimento contempla o ponto de maior produção percentual, o que auxilia na obtenção do ponto ótimo. Esse valor também é obtido por meio do *Software Statistica* e é estimado para o ponto ótimo um produção percentual de 77,36 % quando a temperatura for igual a 473°C e o tempo de ativação por de 46 min.

FIGURA 23 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A PRODUÇÃO PORCENTUAL DE CARVÃO ATIVADO. ($R^2=0,9047$).

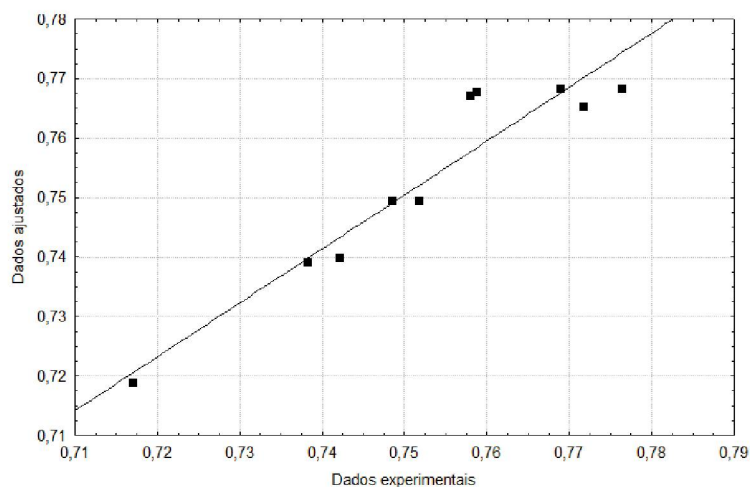


A – Temperatura de ativação; B – Tempo de ativação.

FONTE: O autor (2019).

Por fim, a qualidade do ajuste pode ser verificada pelo gráfico de valores observados versus os valores ajustados, sendo que quanto mais próximos estiverem os pontos experimentais da reta identidade, melhor é o ajuste do modelo. Essa análise está representada pela FIGURA 24.

FIGURA 24 – VALORES OBSERVADOS CONTRA VALORES AJUSTADOS.



FONTE: O autor (2019).

Em um processo industrial a análise da produção porcentual é importante visto que influencia diretamente na viabilidade do processo. A casca de arroz utilizada no presente estudo apresentou uma produção porcentual média de 77 %, a qual demonstra estar acima dos valores para outros materiais residuais como a semente de girassol (MORALI; DEMIRAL; ŞENSÖZ, 2018), o resíduo de jeans (SILVA et al., 2018) e poda de oliveira (MAMANÍ et al., 2019) que apresentam uma produção porcentual de 22%, 53% e 19%, respectivamente. A análise comparativa da produção porcentual deste estudo com a literatura para obtenção de carvão ativado por meio da ativação química está apresentada na TABELA 10.

TABELA 10 – PRODUÇÃO PORCENTUAL NA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE DIFERENTES RESÍDUOS VEGETAIS.

Material Precursor	Agente Ativante	t (min)	T _{AT} (°C)	P _{AP} (%)	Referência
Cascas de arroz	KOH	60	450	77,6	Presente Estudo
Bagaço de Malte	K ₃ PO ₄	60	500	44,1	MILDEMBERG, 2018
Restos de Jeans	K ₃ PO ₄	60	500	53,0	SILVA et al., 2018
Poda de oliveira	KOH	145	788,5	18,8	MAMANÍ et al., 2019
Semente de Girassol	ZnCl ₂	60	600	21,9	MORALI; DEMIRAL; ŞENSÖZ, 2018
Semente de Girassol	H ₃ PO ₄	60	600	16,5	MORALI; DEMIRAL; ŞENSÖZ, 2018
Caule de uva	ZnCl ₂	120	700	26,5	OZDEMIR et al., 2014
Palha de Trigo	NaCl	30	900	31,2	RATAN; KAUR; ADIRAJU, 2018
Espiga de Milho	NaCl	30	900	33,9	RATAN; KAUR; ADIRAJU, 2018

FONTE: O autor (2019).

4.3 CARACTERÍSTICAS ADSORTIVAS DO CARVÃO ATIVADO

A capacidade adsortiva do carvão ativado de casca de arroz foi avaliada num primeiro momento através do número de azul de metileno. Esse estudo foi realizado por meio de um indicativo da grandeza da área superficial do adsorvente produzido, buscando obter um modelo do processo de produção do carvão ativado a partir da casca de arroz levando-se em consideração dois fatores: a temperatura de ativação e o tempo de ativação.

Primeiramente foi realizado o estudo do número de azul de metileno como é descrito no item 3.3.1. Após as 24 h, a amostra foi filtrada e em seguida, medida a absorbância, e com esta calculada a concentração final de azul de metileno. Para tal, foi utilizada a curva de calibração da adsorção do azul de metileno representada no (APÊNDICE 2 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA ABSORBÂNCIA CONTRA A CONCENTRAÇÃO PARA O AZUL DE METILENO).

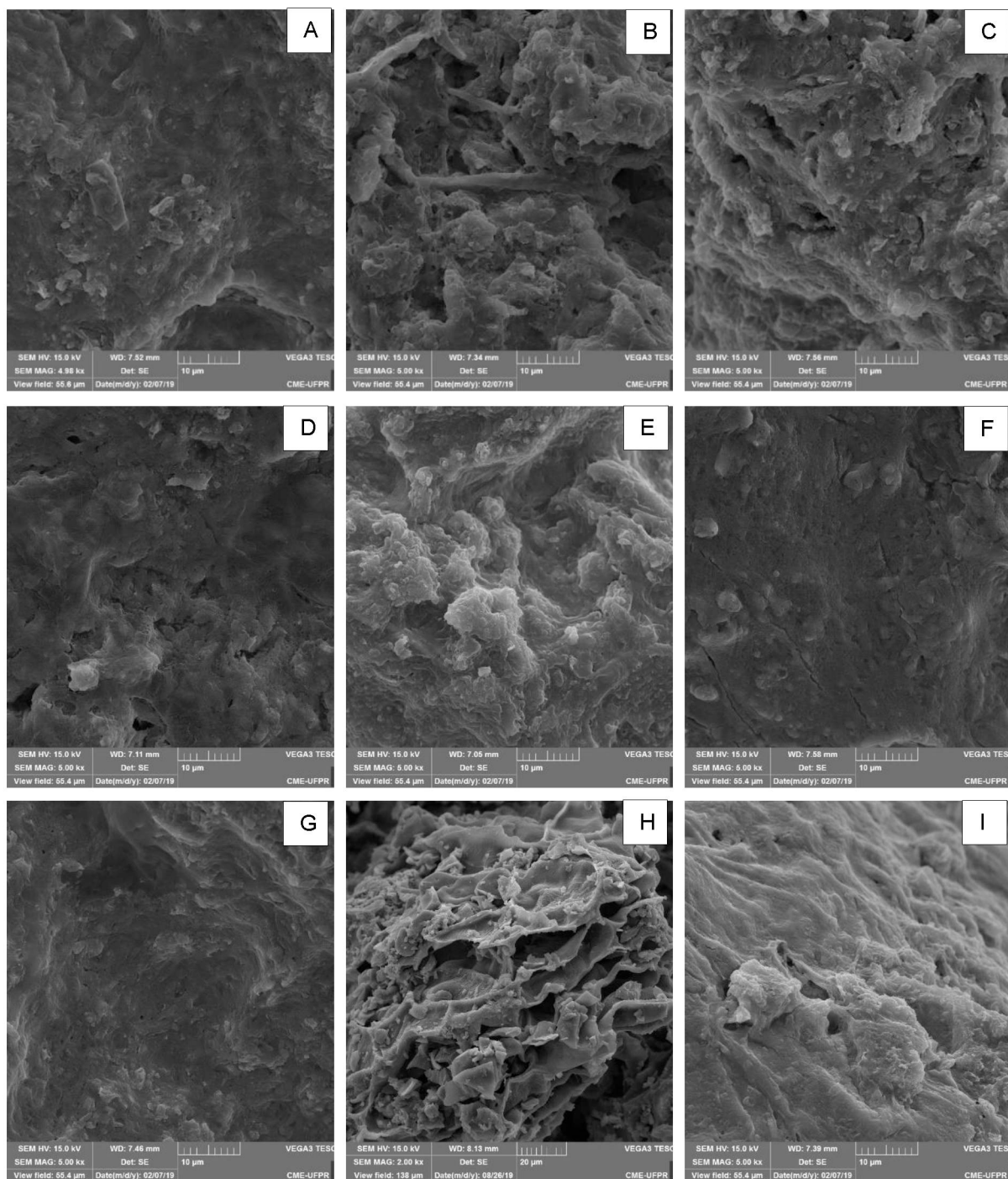
A partir do ajuste da FIGURA 17, é possível calcular o valor da concentração, visto que a equação apresentada no gráfico demonstra a abcissa como a concentração da solução em mg.L^{-1} e ordenada como a absorbância. Em seguida, a porcentagem de remoção do azul de metileno foi obtida (TABELA 9). Ainda, vale ressaltar que para as leituras de absorbância foram realizadas em triplicata.

4.3.1 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV se mostra extremamente interessante, visto que se obtém a imagem dos macros, meso e microporos. Na FIGURA 25 pode-se analisar os poros nos pontos experimentais com Temperatura de ativação igual a 400 °C, 450 °C e 500 °C e tempo de ativação 30, 60 e 90 min.

A visualização das imagens aumentadas pode ser feita através do APÊNDICE 3 – IMAGENS DE MEV PARA CARVÃO ATIVADO.

FIGURA 25 – MEV DO CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE CASCA DE ARROZ COM APROXIMAÇÃO DE 5000X.



Temperatura de ativação igual a 400°C e tempo de ativação igual a 30 min (A), 60 min (B) e 90 min (C), temperatura de ativação igual a 450°C e tempo de ativação igual a 30 min (D), 60 min (E) e 90 min (F), temperatura de ativação igual a 500°C e tempo de ativação igual a 30 min (G), 60 min (H) e 90 min (I). FONTE: O autor (2019).

Observa-se na FIGURA 25 que a medida em que o tempo de ativação aumenta, o número de poros também aumenta. Essa diferença se faz clara quando

se compara a imagem FIGURA 25 (A) com a FIGURA 25 (B). Já, para um tempo de ativação igual a 90 min FIGURA 25 (C), é provável que os microporos tenham-se rompido e colapsado, visto que a estrutura parece menos porosa comparada a (B).

Ainda, é possível comparar a FIGURA 25 (A) e (D), cujo tempo de ativação é o mesmo, porém a temperatura de ativação é igual a 400 °C e 450 °C, respectivamente. Nesse caso, uma maior temperatura apresenta mais poros. Por fim, na FIGURA 25 (G), (H) e (I) é observado o carvão ativado para temperatura de ativação igual a 500 °C. De forma análoga, os microporos são rompidos num tempo muito alto de ativação, diminuindo a capacidade adsorptiva do carvão ativado.

Comparando o tempo de ativação igual a 60 min, FIGURA 25 (B), (E) e (H), tem-se que para a maior temperatura, igual a 500°C, a maior formação de poros. Isso indica que nessa temperatura, ou ainda em temperaturas superiores, se encontra a região de maior adsorção. Para poder avaliar quais dos objetos de estudo apresenta uma melhor adsorção, será calculado o número de azul de metileno, conforme mostrado no item 4.3.3.

4.3.2 Análise da área superficial pelo método BET

A área superficial obtida pelo método BET foi igual a 4,580 m².g⁻¹. Essa área se mostra relativamente baixa comparada com outros carvões ativados de resíduos.

TABELA 11 – ÁREA SUPERFICIAL BET DE RESÍDUOS DIVERSOS.

Material Precursor	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)	Referência
Cascas de arroz	4,580	Presente Estudo
Poda de oliveira	3514	MAMANÍ et al., 2019
Semente de Girassol	1535	MORALI; DEMIRAL; ŞENSÖZ, 2018
Caule de uva	1411	OZDEMIR et al., 2014
Casca de avelã	314	LIVANI; GHORBANI; MEHDIPOUR, 2018
Palha de Trigo	282	RATAN; KAUR; ADIRAJU, 2018
Espiga de Milho	290	RATAN; KAUR; ADIRAJU, 2018

FONTE: O autor (2019).

Através da TABELA 11 observa-se que os resultados da área superficial são bastante menores comparados com outros resíduos.

4.3.3 Número de azul de metileno

A remoção do azul de metileno é diretamente influenciado pelas condições experimentais utilizadas na realização de cada experimento. Os valores obtidos para cada condição de operação são apresentados na TABELA 12.

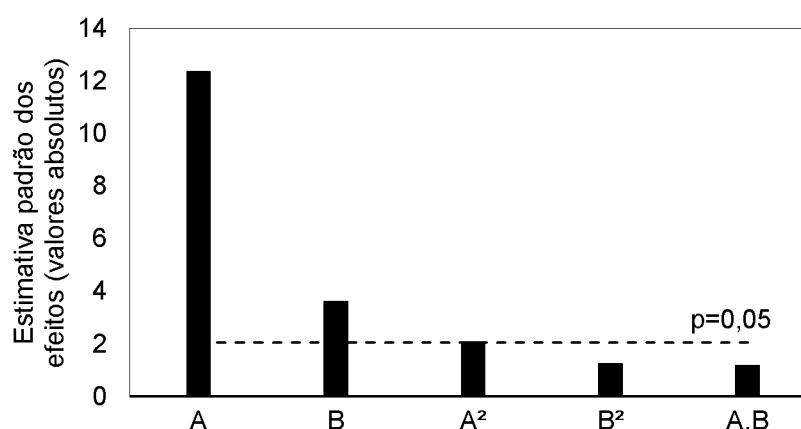
TABELA 12 – REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO COM CARVÃO ATIVADO DE ACORDO COM PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

T_{AT} (°C)	t (min)	T_{AT} (°C)	t (min)	Remoção Média	Desvio Padrão
1	1	500	90	87,1%	0,008
1	0	500	60	87,6%	0,008
1	-1	500	30	88,3%	0,002
0	1	450	90	85,6%	0,004
0	0	450	60	77,0%	0,003
0	0	450	60	77,9%	0,001
0	0	450	60	80,3%	0,003
0	-1	450	30	66,8%	0,005
-1	1	400	90	67,9%	0,003
-1	0	400	60	54,4%	0,010
-1	-1	400	30	62,8%	0,004

FONTE: O autor (2019).

O efeito da temperatura e do tempo de ativação na remoção de azul de metileno pode ser observado através do gráfico de Pareto, com um nível e confiança de 95%, apresentada na FIGURA 26.

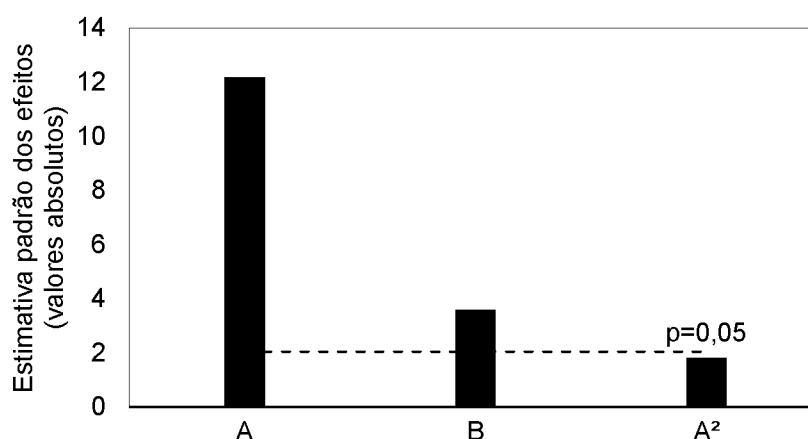
FIGURA 26 – GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS PARA A ANÁLISE DA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO.



A – Temperatura de ativação; B – Tempo de ativação. FONTE: O autor (2019).

Através da FIGURA 26 é possível observar o efeito das variáveis independentes da remoção do azul de metileno. A temperatura tem um efeito bem maior do que o tempo, cerca de 3 vezes maior. Entretanto, percebe-se que o efeito conjugado da temperatura de ativação pelo tempo de ativação e o efeito quadrático do tempo de ativação não devem ser considerados, visto que ambos se encontram abaixo do nível de confiança de 95%. Dessa forma, uma nova análise foi realizada, conforme indica a FIGURA 27, retirando esses dois fatores que estão abaixo do grau de confiança.

FIGURA 27 – GRÁFICO DE PARETO DOS EFEITOS ABSOLUTOS PARA A ANÁLISE DA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO SEM EFEITOS ABAIXO DA CONFIANÇA.



A – Temperatura de ativação; B – Tempo de ativação. FONTE: O autor (2019).

A temperatura de ativação tem um papel essencial para a geração dos poros no carvão ativado. Esta deve ser alta suficiente para que aumente o processo de ativação, mas não alta demais que provoque reações de gaseificação que levariam a destruição dos microporos e redução da área superficial. Já em relação ao tempo de ativação, este também é fundamental para a geração dos micros e meso poros em carvão ativado. Um maior tempo de ativação ocasiona em decomposição da matéria volátil, e assim aumentando a porosidade da amostra. (MUNIANDY et al., 2014)

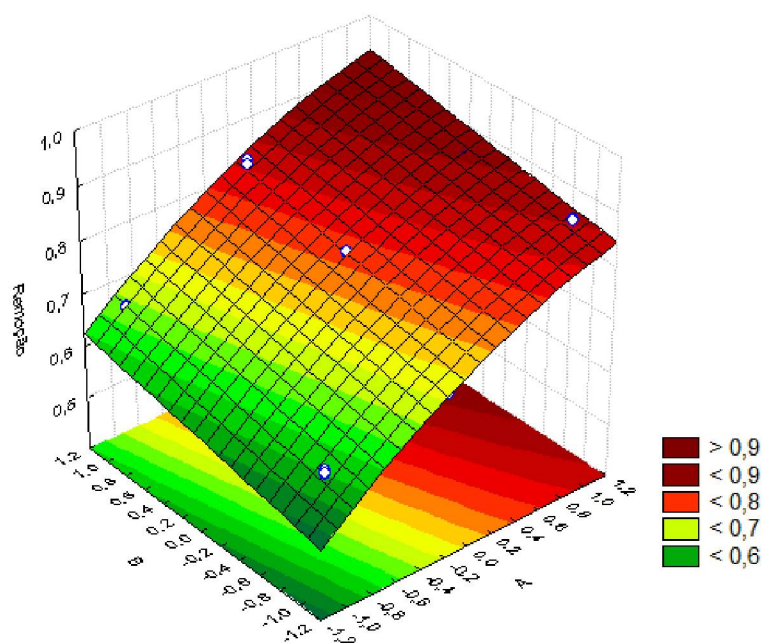
A partir dessa análise é possível ser gerado o modelo para a superfície de resposta, o qual está representado na EQUAÇÃO (29).

$$R_{AM} = 0,7753 + 0,1296 T_{AT} - 0,0285 T_{AT}^2 + 0,0379 t \quad (29)$$

Sendo, R_{AM} a porcentagem de remoção do azul de metileno pelo carvão ativado calculado pela EQUAÇÃO (26), T_{AT} a temperatura de ativação e t o tempo de ativação. O ajuste apresentado na EQUAÇÃO (29) possui um R^2 igual a 0,8641 através do cálculo do software *Statistica*. Vale ressaltar, que a EQUAÇÃO (29) encontra-se com as variáveis codificadas de acordo com o planejamento experimental, na TABELA 2.

Em seguida, foi-se representada a superfície de resposta, a qual está disposta na FIGURA 28.

FIGURA 28 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A REMOÇÃO DE CARVÃO ATIVADO. ($R^2=0,8641$).

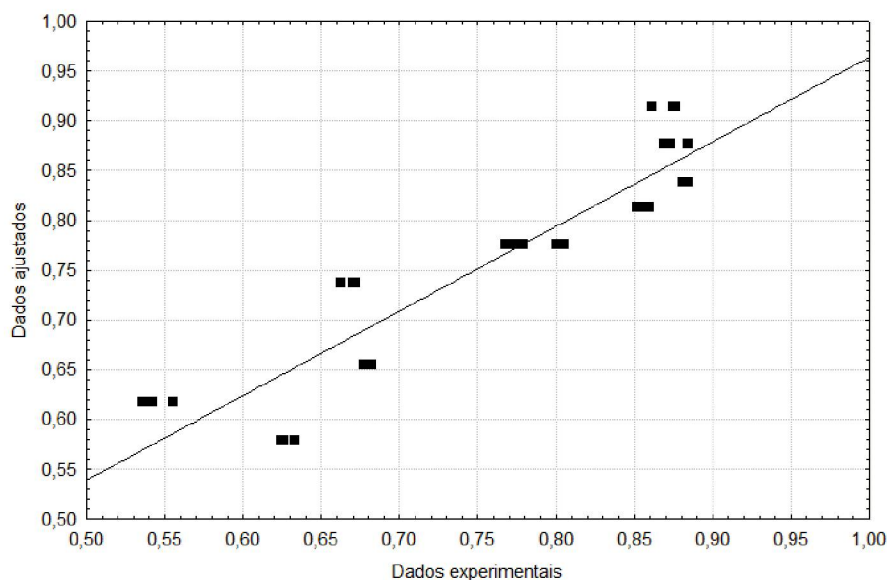


A – Temperatura de ativação; B – Tempo de ativação. FONTE: O autor (2019).

Com base na FIGURA 28 observa-se que a região de ponto máximo se encontra possivelmente fora da região do experimento, visto que há uma inclinação. Por meio do *Software Statistica* é estimado os valores de temperatura e tempo de ativação para o ponto ótimo de remoção de azul de metileno cujo valor esperado seria de 89,23% quando a temperatura for igual a 500°C e o tempo de ativação por de 90 min. Esse valor será discutido no item 4.3.4, em que é realizada a otimização da adsorção pelo calculada pelo número azul de metileno e pela produção percentual.

Por fim, a qualidade do ajuste pode ser verificada pelo gráfico de valores observados versus os valores ajustados, sendo que quanto mais próximos estiverem os pontos experimentais da reta identidade, melhor é o ajuste do modelo (FIGURA 29).

FIGURA 29 – VALORES OBSERVADOS CONTRA VALORES AJUSTADOS.



FONTE: O autor (2019).

Por meio da FIGURA 29 tem-se que os dados experimentais desviam levemente do modelo ajustado. Essa análise também é dada pelo coeficiente de determinação, R^2 , que é igual a 0,8641.

4.3.4 Otimização da produção de carvão ativado.

Através das análises do ponto ótimo de carvão ativado realizado pelo software Statistica a partir do estudo de produção percentual e remoção de azul de metileno apresentados nos itens 4.2.1 e 4.3.3, respectivamente, podemos obter os dois pontos ótimos de acordo com cada estudo. Em seguida, aplicando-se as EQUAÇÕES (28) e (29) para obter-se a produção percentual e a remoção, respectivamente, nos pontos ótimos equivalentes, obtém-se o QUADRO 6.

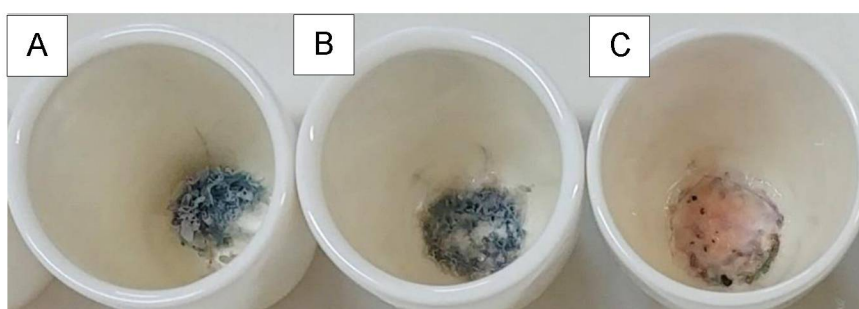
QUADRO 6 – PONTOS ÓTIMOS DE ACORDO COM ESTUDO DE PRODUÇÃO PORCENTUAL E REMOÇÃO ATRAVÉS DO NÚMERO DE AZUL DE METILENO.

Estudo	T _{AT} (°C)	t (min)	P _{AP}	R _{AM}
Produção Porcentual (P _{AP})	473	46	77,3%	81,7%
Remoção de azul de metileno (R _{AM})	500	90	76,7%	89,2%

FONTE: O autor (2019).

Analisando os dois fatores empregados para estudo de adsorção do carvão ativado com azul de metileno, observa-se que a produção percentual possui um efeito menor de variação, com as alterações de temperatura de ativação e tempo. Portanto, em um primeiro momento, tomar-se-ia o ponto ótimo igual a 500°C e 90 min como o ponto de estudo. Ainda, pela FIGURA 28 observa-se que possivelmente haveria uma maior remoção do azul de metileno, fora da região de estudo, com temperaturas e tempos de ativação maiores. Entretanto, observa-se uma limitação física para realizar o estudo com maiores temperaturas vide FIGURA 30 e FIGURA 31.

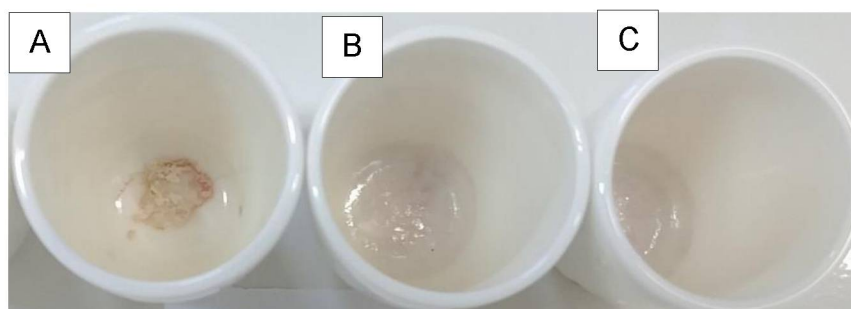
FIGURA 30 – CADINHOS APÓS QUEIMA EM TEMPERATURA DE ATIVAÇÃO DE 700°C.



Tempo de ativação igual a (A) 30 min, (B) 60 min e (C) 90 min.

FONTE: O autor (2019).

FIGURA 31 – CADINHOS APÓS QUEIMA EM TEMPERATURA DE ATIVAÇÃO DE 900°C.



Tempo de ativação igual a (A) 30 min, (B) 60 min e (C) 90 min.

FONTE: O autor (2019).

Através das FIGURA 30 e FIGURA 31, observa-se que ao aumentar a temperatura de ativação, ocorre perda de carbono de forma descontrolada. Isso acontece visto que o forno de operação não tem uma corrente forçada de gás oxidante, como dióxido de carbono, e assim, com o ar presente durante a queima, ocorre conseqüentes reações de exotérmicas, difíceis de controlar, e perda contínua de massa. (MENYA et al., 2018).

Dessa forma, através do QUADRO 6 e da FIGURA 25, assume-se o ponto ótimo da produção de carvão ativado o preparado com temperatura de ativação igual a 500°C e tempo de ativação de 60 min. Vale ressaltar que será adotada o tempo de ativação de 60 min, visto que a remoção de azul de metileno é apenas 0,6 % menor quando comparada a de 90 min, além de este ter sido visualmente mais poros pela análise da FIGURA 25. Além de ser comparativamente mais econômico e sustentável utilizar um tempo menor de 90 a 60 min.

Portanto, no item a seguir, a pesquisa será continuada utilizando esse carvão ativado de casca de arroz com temperatura de ativação igual a 500°C e tempo de ativação igual a 60 min para preparação da imobilização do carvão ativado em alginato de sódio.

4.4 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO E ALGINATO DE SÓDIO

A partir do ponto ótimo encontrado no item anterior, foi realizado a encapsulação do carvão ativado formando o compósito CCAAS com razão fixa de alginato e carvão conforme procedimento experimental. A FIGURA 32 e FIGURA 33 representam o compósito obtido através do procedimento experimental.

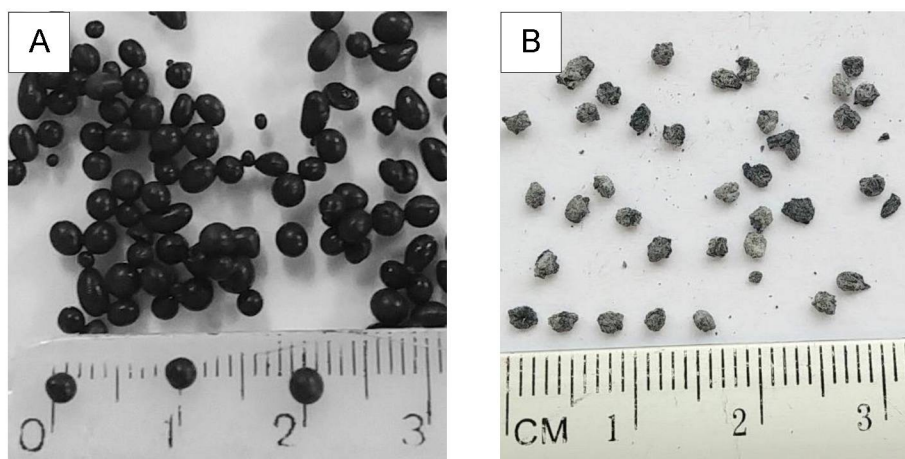
Através da FIGURA 33 observa-se que o CCAAS tem uma aparência bastante esférica, porém quando seco, este se torna com uma superfície bastante regular. Ainda, é possível observar que o tamanho também é reduzido, além da cor passar de um preto fosco para um cinza escuro.

FIGURA 32 – CCAAS EM PLACA PETRI.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 33 – CCAAS AO LADO DE RÉGUA.



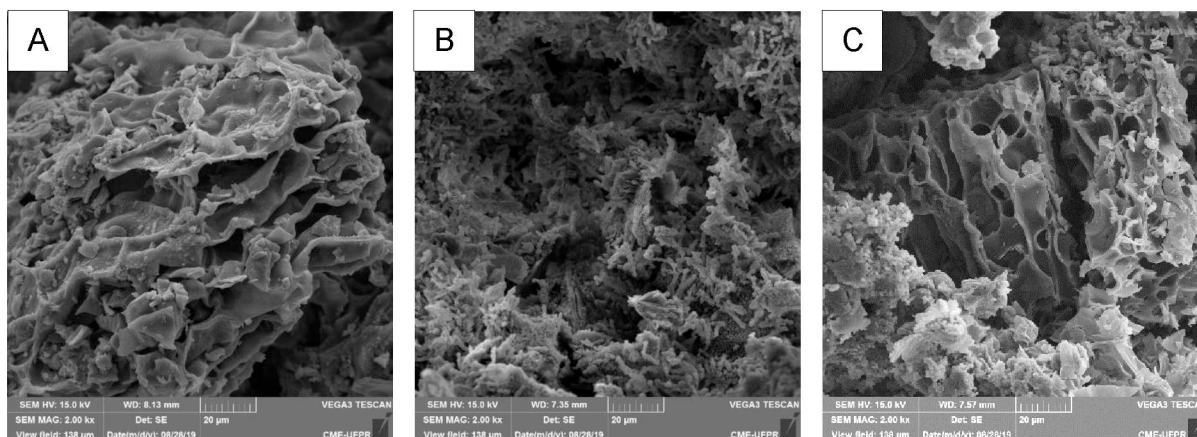
CCAAS (A) úmido e (B) após 24 h em estufa a 40°C.

FONTE: O autor (2019).

4.4.1.1 Análise de MEV e EDS

As análises de MEV foram realizadas a fim de se obter a estrutura morfológica do CCAAS e encontram-se na FIGURA 18, as quais podem ser visualizadas com uma maior ampliação no APÊNDICE 4 – IMAGENS DE MEV PARA CARVÃO ATIVADO e no APÊNDICE 5 – IMAGENS DE MEV PARA CCAAS.

FIGURA 34 – IMAGENS MEV DO CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE ARROZ E SEU COMPÓSITO COM ALGINATO.



Temperatura de ativação de 500°C e tempo de ativação igual a 30 min.

A – Carvão ativado a partir de casca de arroz em pó com aproximação de 2000x. B – CCAAS com aproximação de 2000x. C – CCAAS com aproximação de 2000x.

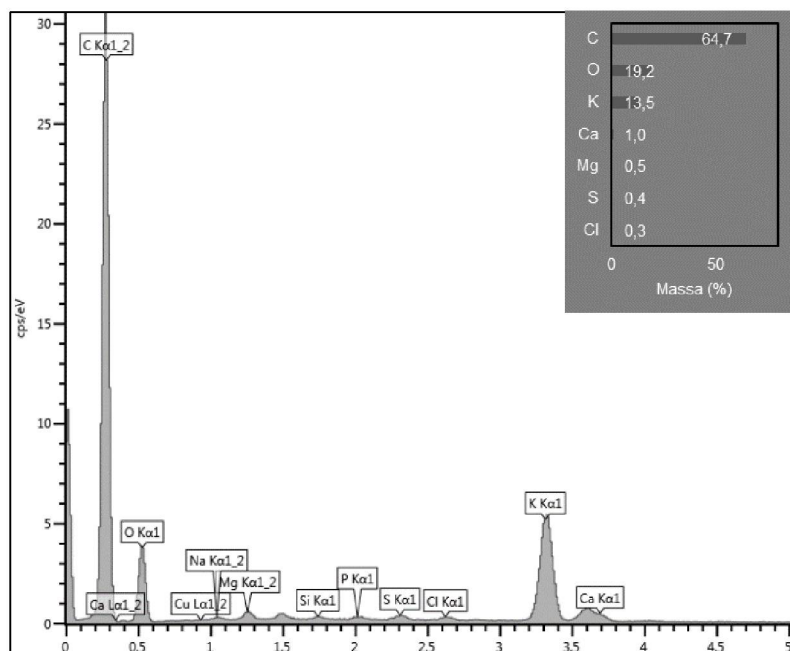
FONTE: O autor (2019).

Observa-se que CCAAS obtido é extremamente poroso, com várias ranhuras e superfícies de diversos diâmetros. Isso demonstra que apesar de ter sido realizado um compósito, o carvão ainda possui grande área superficial, comparando a imagem A com a B e C.

Na FIGURA 35 e na FIGURA 36 é possível observar a composição elementar no carvão ativado a partir de casca de arroz e do seu compósito, CCAAS, respectivamente, obtida pela análise EDS.

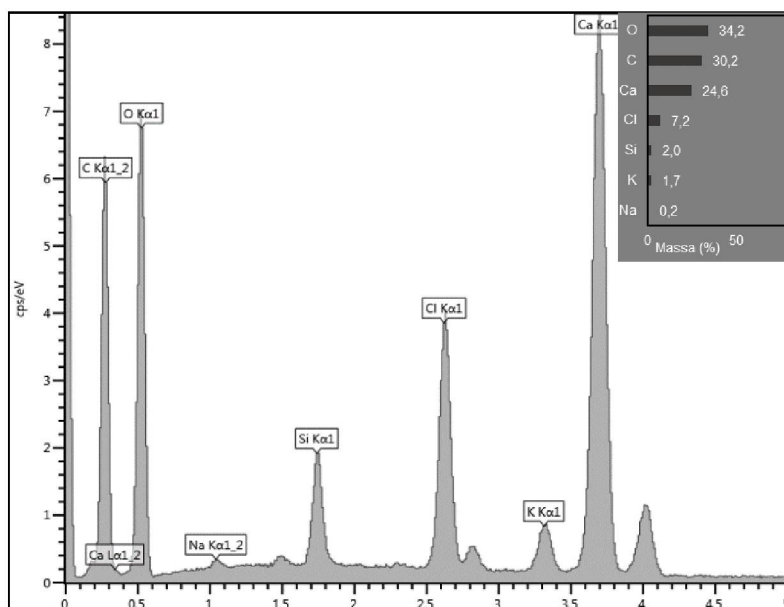
Analisando a FIGURA 35, percebe-se que similarmente a casca de arroz in natura, os elementos com maior quantidade são, em ordem decrescente, o carbono, o oxigênio e o potássio. No carvão ativado, a quantidade de potássio encontrada é relativamente inferior à da casca in natura externa (13,5% comparada a 26,5% para a parte externa), porém maior do que à casca in natura interna (13,5% comparada a 0%). Dessa forma, percebe-se que as quantidades são equivalentes, comparando a casca in natura com o carvão ativado.

FIGURA 35 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR PARA O CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA CASCA DE ARROZ.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 36 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR PARA O CCAAS.



FONTE: O autor (2019).

Ademais, por meio da FIGURA 36, observa-se que ao formar-se o compósito CCAAS, a quantidade proporcional de carbono e oxigênio reduz, visto a ligação do cálcio a matriz formando o compósito CCAAS.

4.4.2 Análise da área superficial pelo método BET

A área superficial obtida pelo método BET foi igual a $9,670 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, sendo o volume dos poros igual a $0,016 \text{ cc/g}$ e o raio dos poros igual a $1,8214 \text{ nm}$. Essa área se mostra relativamente baixa comparada com outros carvões ativados de resíduos.

TABELA 13 – ÁREA SUPERFICIAL BET DE COMPÓSITOS DE ALGINATO E RESÍDUOS DIVERSOS.

Material Precursor	Área Superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Referência
CCAAS	9,670	Presente Estudo
Casca de Mangostim	890	NASRULLAH et al., 2018
Sericina	1215,14	KWAK et al., 2018
Casca de coco	733	HASSAN; ABDEL-MOHSEN; FOU DA, 2014
Grãos de café usados	704,23	JUNG et al., 2016
Bentonita e carvão ativado comercial	185,28	BENHOURIA et al., 2015

FONTE: O autor (2019).

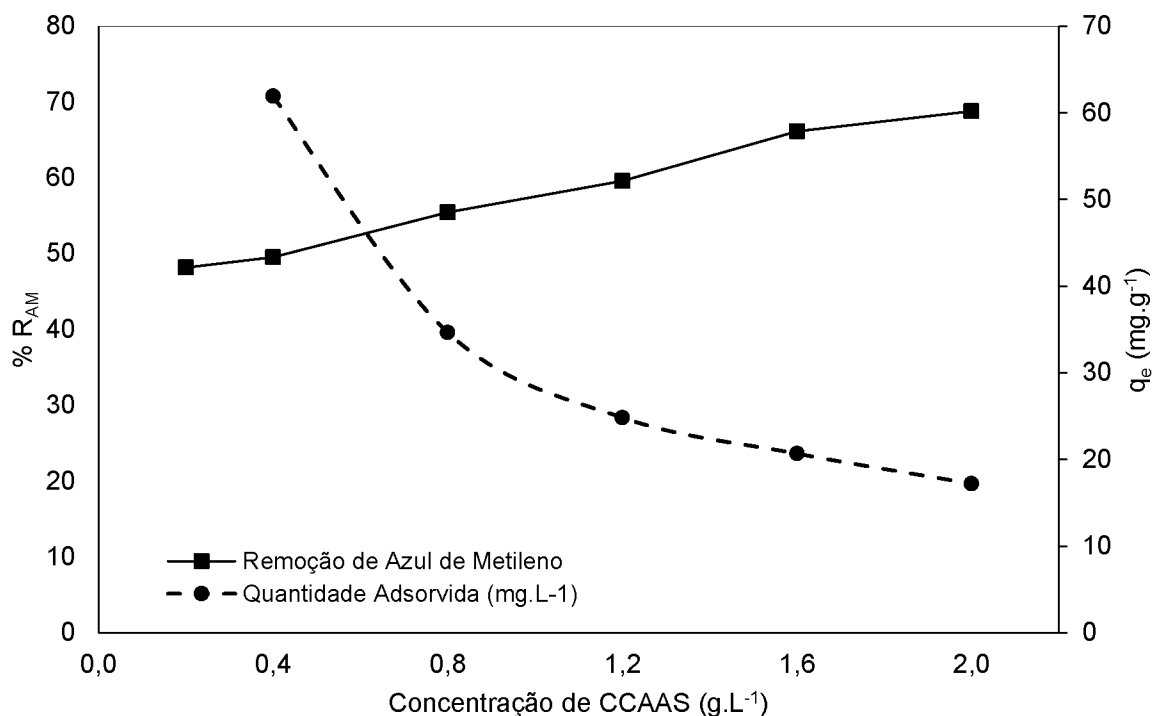
Através da TABELA 13 observa-se que os resultados da área superficial são bastante menores comparados com outros resíduos.

4.5 USO DO CARVÃO ATIVADO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

4.5.1 Determinação da influência de parâmetros no processo de adsorção

Conforme descrito no procedimento experimental, foi-se avaliado diferentes parâmetros que influenciam a adsorção do CCAAS com o azul de metileno. O primeiro parâmetro a ser estudado foi a quantidade de adsorvente, observado na FIGURA 37. O estudo foi realizado variando a concentração de CCAAS de $0,2$ a $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ em um volume de 50 mL de solução de azul de metileno (50 mg.L^{-1}) sendo o pH $7,0$ e a temperatura 25°C por 24 h .

FIGURA 37 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ADSORVENTE NA ADSORÇÃO DE CCAAS.



FONTE: O autor (2019).

A remoção de azul de metileno aumentou de 48% a 70% com o aumento da concentração de CCAAS de 0,2 g.L⁻¹ para 2,0 g.L⁻¹. Esse aumento está de acordo com outros estudos encontrados na literatura (HASSAN; ABDEL-MOHSEN; FOUUDA, 2014; NASRULLAH et al., 2018). Isso ocorre devido a haver mais sítios ativos no adsorvente, e, logo, uma maior área superficial. Todavia, a eficiência da adsorção, através da quantidade adsorvida, decresceu de 120 para 17,2 mg.g⁻¹ com o aumento da concentração de CCAAS de 0,2 g.L⁻¹ para 2,0 g.L⁻¹. Isso ocorre visto que com o aumento da concentração, no final da adsorção, há mais sítios vazios. Essa redução da quantidade adsorvida também está de acordo com a literatura. Assim, a concentração de CCAAS de 2,0 g.L⁻¹ foi adotada para os estudos de cinéticos.

O parâmetro seguinte a ser observado é a variação de pH, apresentado na TABELA 14. O estudo foi realizado variando o pH entre 2 e 9, com concentração de CCAAS igual a 2,0 g.L⁻¹ em um volume de 50 mL de solução de azul de metileno (50 mg.L⁻¹) com temperatura 25°C por 24 h.

TABELA 14 – EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO DE CCAAS.

pH	q _e (mg.g ⁻¹)
2	17,6
4	17,8
6	17,1
8	17,4
9	16,9
10	17,4

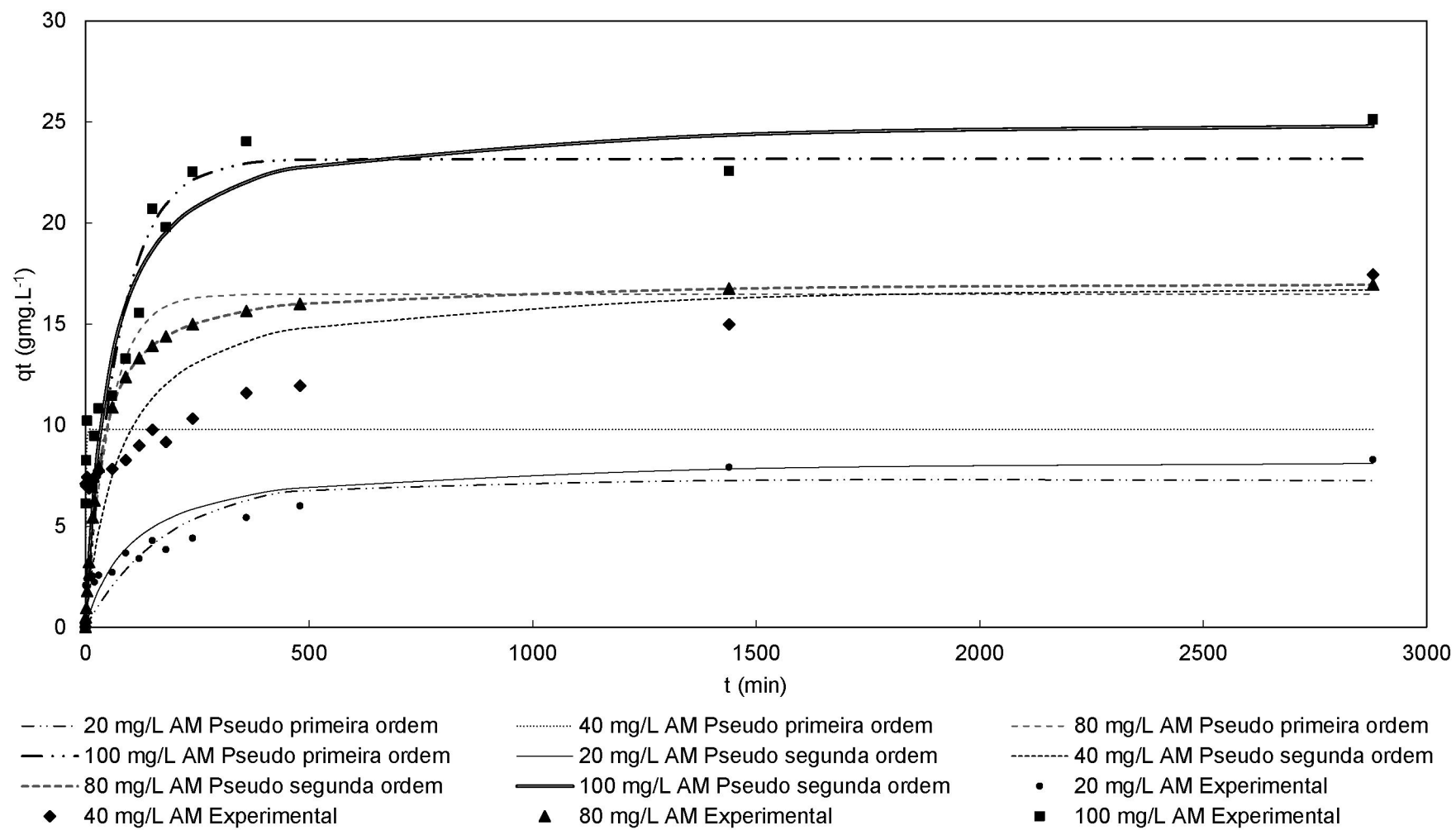
FONTE: O autor (2019).

O pH é um parâmetro de muita influência em estudos com adsorventes, principalmente, quando o azul de metileno é utilizado, devido a presença de prótons que podem afetar a especificidade da superfície química do adsorvente assim como a do adsorvato. (NASRULLAH et al., 2018). Percebe-se que o pH não possui efeito considerável na adsorção do azul de metileno, visto que o valor médio para a quantidade adsorvida é de 17,4 mg.g⁻¹ e o desvio padrão de 0,3. Dessa forma, será mantido o pH igual a 7, o qual é o pH normal da solução de azul de metileno.

4.5.2 Determinação da cinética de adsorção

A fim de avaliar a performance do novo compósito formado nesse estudo, CCAAS, os efeitos da concentração de adsorvato, tempo e temperatura foram analisados. O estudo cinético foi realizado com 2,0 g.L⁻¹ de CCAAS em um volume de 50 mL de solução de azul de metileno com concentrações variáveis (20 mg.L⁻¹, 40 mg.L⁻¹, 80 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹), sendo o pH 7,0 e a temperatura 25°C, medindo a concentração entre 1 e 1440 min. Os resultados cinéticos, e os ajustes para equação de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, realizados no software *OriginPro 8.5* encontra-se na FIGURA 38.

FIGURA 38 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE CCAAS COM AZUL DE METILENO.



FONTE: O autor (2019).

Através da FIGURA 38, observa-se que à medida que a concentração inicial de azul de metileno aumenta, assim também aumenta a capacidade adsorviva, muito provavelmente visto que o aumento de moléculas de azul de metileno provem a força necessária para superar a resistência a transferência de massa entre a fase líquida e sólida (KWAK et al., 2018). Entretanto, à medida que a concentração de azul de metileno diminui, os sítios do CCAAS começam a se tornar mais escassos e saturados. Assim, em um tempo de 24 h, observa-se que a solução atingiu o equilíbrio.

A partir dos dados experimentais apontados nas curvas da FIGURA 38, foram empregados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, cujos valores estão dispostos na TABELA 15.

TABELA 15 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO.

Modelo	Parâmetros	20 mg.L ⁻¹	40 mg.L ⁻¹	80 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹
Pseudo primeira ordem	k ₁ (min ⁻¹)	5,50E-03	8,09E-01	1,83E-02	1,29E-02
	q _e (mg.g ⁻¹)	7,261	9,782	16,484	23,172
	R ²	0,585	0,381	0,926	0,697
Pseudo segunda ordem	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	1,13E-03	7,58E-04	1,68E-03	7,50E-04
	q _e (mg.g ⁻¹)	8,399	17,144	17,149	25,252
	R ²	0,988	0,987	0,984	0,994

FONTE: O autor (2019).

O modelo de pseudo-segunda ordem possui um ajuste muito melhor aos dados experimentais para as quatro concentrações em estudo, visto que o coeficiente de determinação, R², é igual a 0,988 para 20 mg.L⁻¹ comparado a 0,585 para o modelo de pseudo-primeira ordem. Além disso, também é possível observar que a quantidade adsorvida de equilíbrio aumenta à medida que a concentração inicial de azul de metileno aumenta.

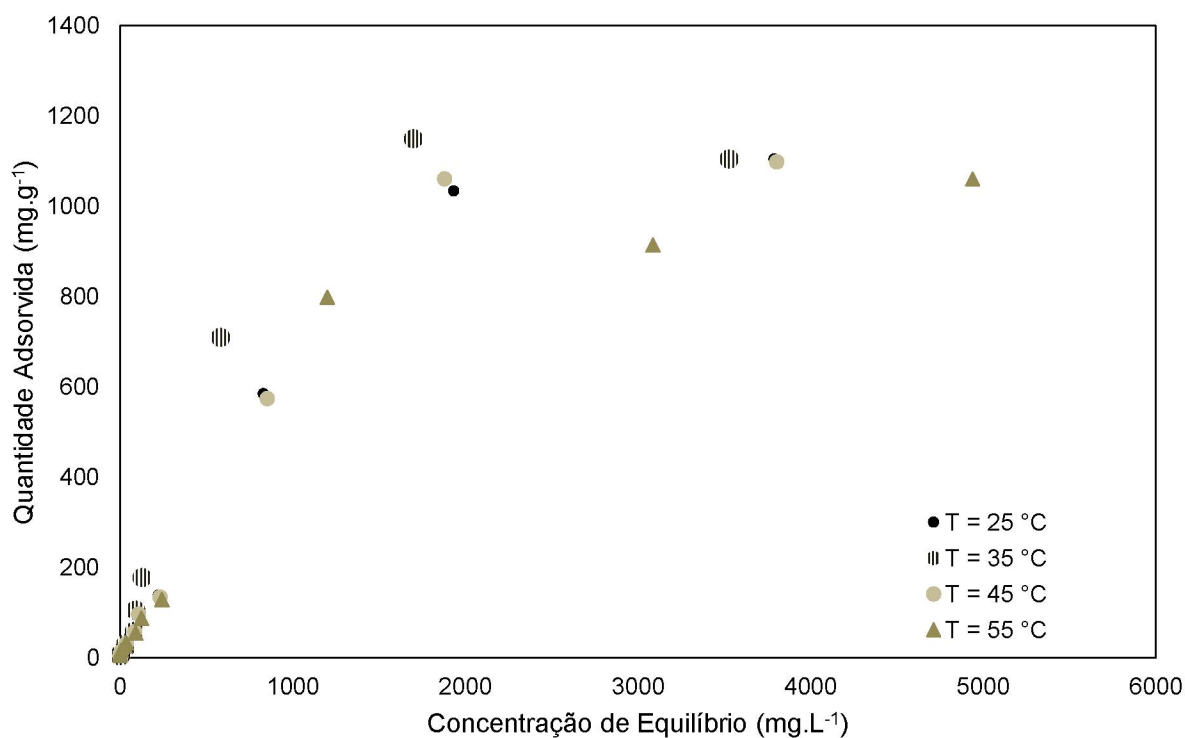
Segundo a literatura, é demonstrado que a cinética de pseudo-segunda ordem melhor representa a adsorção de azul de metileno em compósitos de carvão ativado a partir de resíduos com alginato. Os compósitos comparados são cascas de mangostim (NASRULLAH et al., 2018), Sericina (KWAK et al., 2018), casca de coco (HASSAN; ABDEL-MOHSEN; FOUUDA, 2014) e bentonita (BENHOURIA et al., 2015).

Um ajuste adequado ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem indica que a quimiossorção é possivelmente a etapa limitante do processo de adsorção. (BENHOURIA et al., 2015).

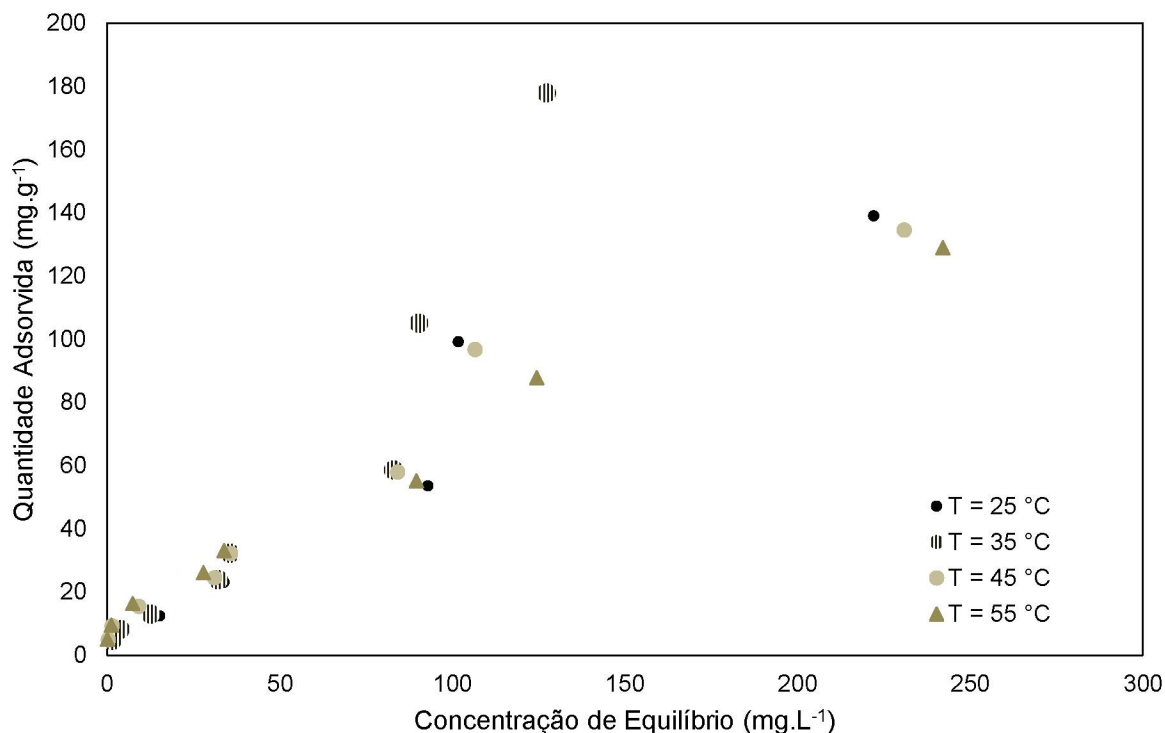
4.5.3 Determinação das isotermas de adsorção

Finalmente, para avaliar os parâmetros termodinâmicos do ensaio de adsorção, quatro ensaios foram realizados nas seguintes temperaturas 25°C, 35°C, 45°C e 55°C. O estudo foi realizado com 2,0 g.L⁻¹ de CCAAS em um volume de 25 mL de solução de azul de metileno com concentrações variáveis (10 mg.L⁻¹, 20 mg.L⁻¹, 40 mg.L⁻¹, 80 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹, 200 mg.L⁻¹, 300 mg.L⁻¹, 500 mg.L⁻¹, 2000 mg.L⁻¹, 4000 mg.L⁻¹ e 6000 mg.L⁻¹), sendo o pH 7,0 por 24 h. Os resultados dos ensaios isotermas encontra-se na FIGURA 39 e FIGURA 393, com um aumento na faixa de concentração de 0 a 300 mg.L⁻¹.

FIGURA 39 – ISOTERMAS DE CCAAS COMPLETA.



FONTE: O autor (2019).

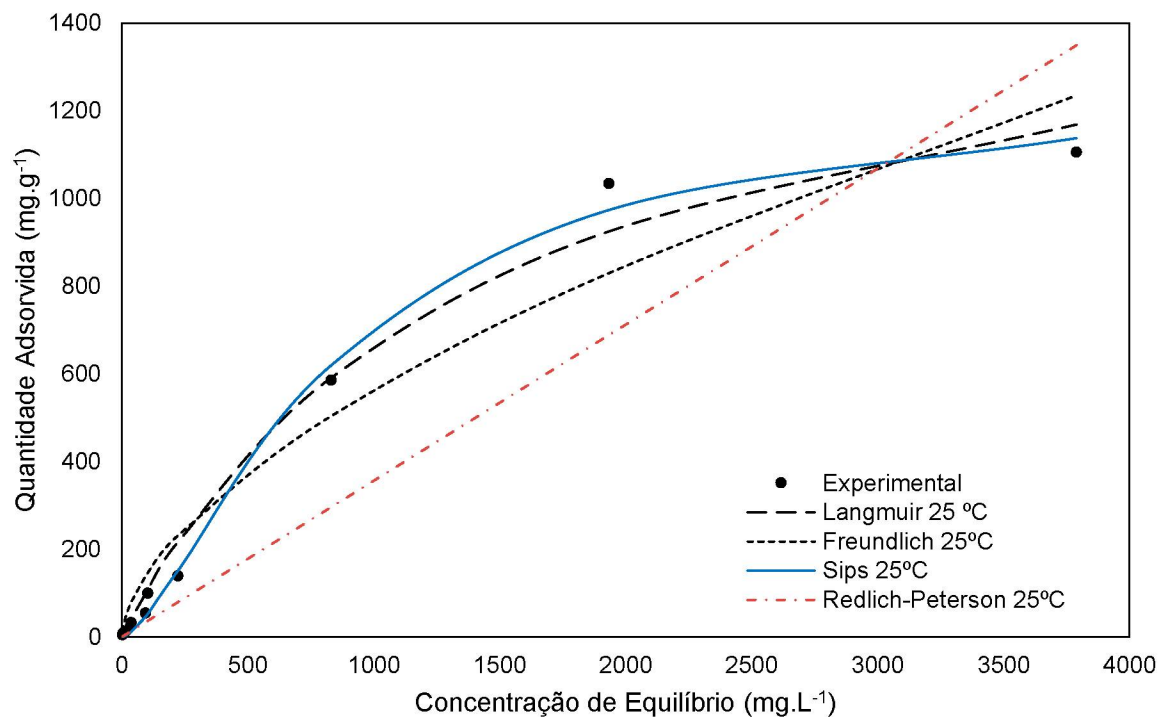
FIGURA 40 – ISOTERMAS DE CCAAS NA FAIXA DE ATÉ 300 MG.L⁻¹.

FONTE: O autor (2019).

O estudo de isoterma é de grande importância na identificação do tipo de mecanismo da adsorção, na avaliação da interação entre adsorvente e adsorvato determinando a capacidade adsorvativa do adsorvente. A representação gráfica das isotermas de adsorção a identificação das mesmas como tipo I, conforme FIGURA 11. Essa isoterma sugere que o comportamento ocorre em sítios específicos formando uma monocamada. Em seguida, os dados experimentais foram avaliados de acordo com a literatura.

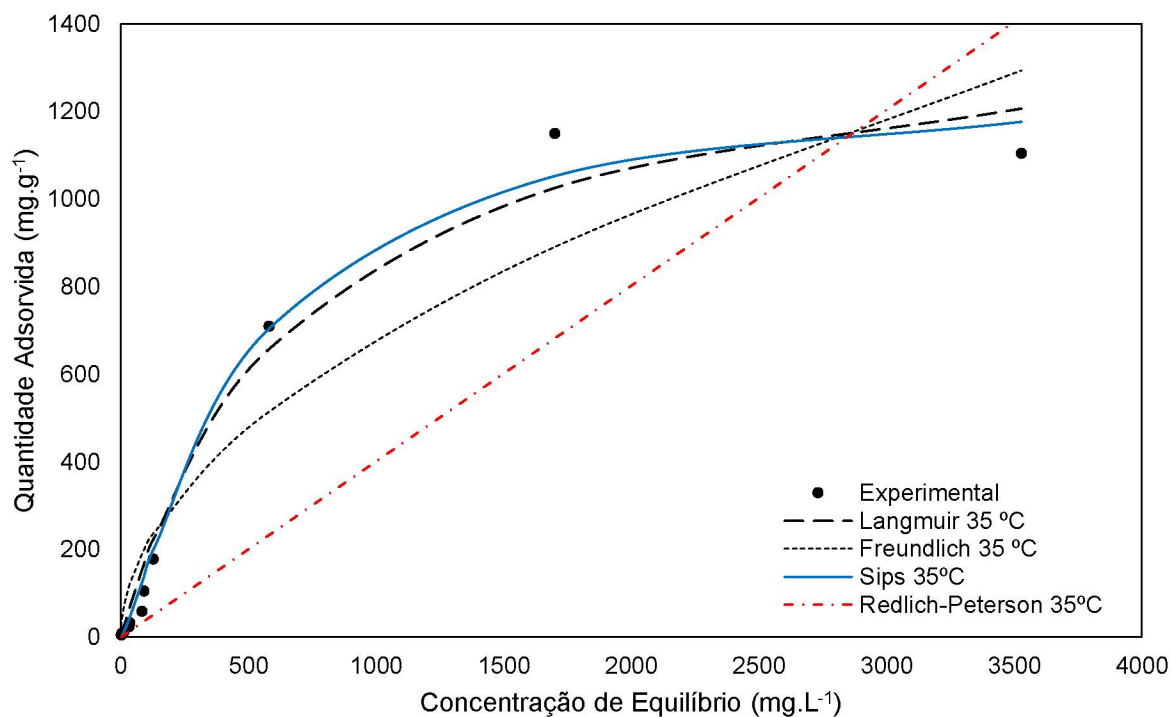
Os modelos utilizados para a avaliação das isotermas foram os de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, os quais foram realizados no software *OriginPro 8.5*. Os parâmetros obtidos, bem como o coeficiente de determinação estão apresentados na TABELA 16, enquanto os ajustes e dados experimentais podem ser observados nas FIGURA 41, FIGURA 42, FIGURA 43 e FIGURA 44 para as temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 45°C, respectivamente.

FIGURA 41 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE CCAAS COM AZUL DE METILENO EM T = 25°C.



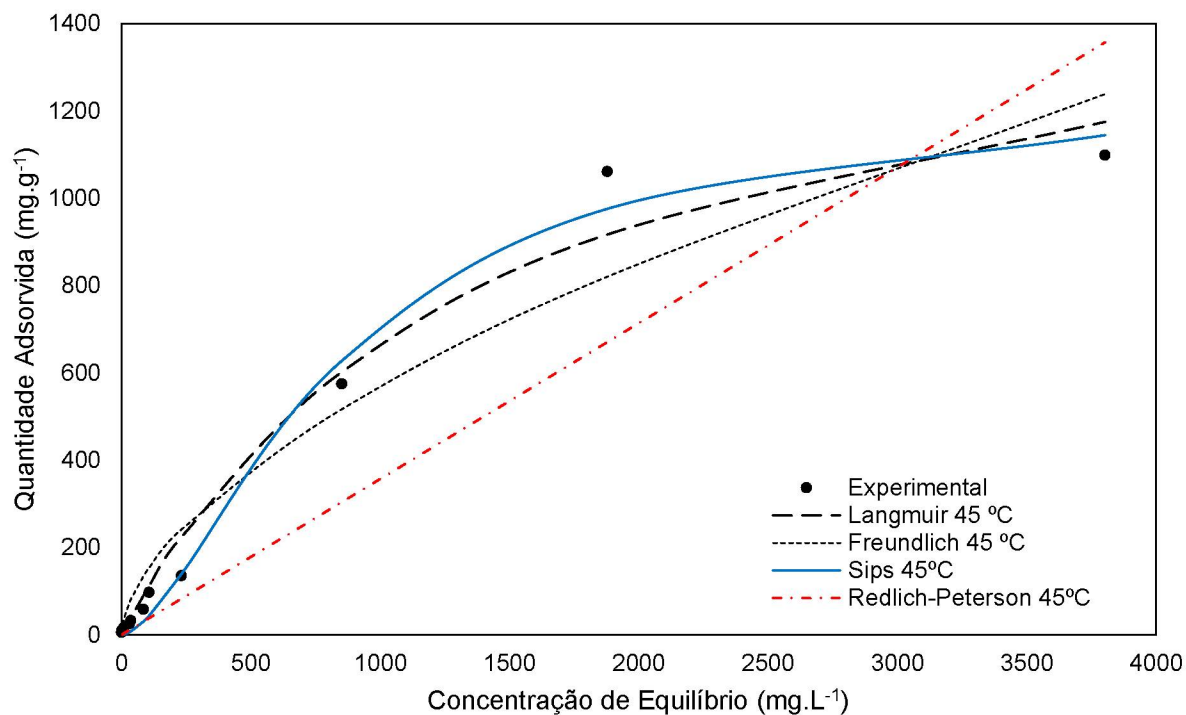
FONTE: O autor (2019).

FIGURA 42 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE CCAAS COM AZUL DE METILENO EM T = 35°C.



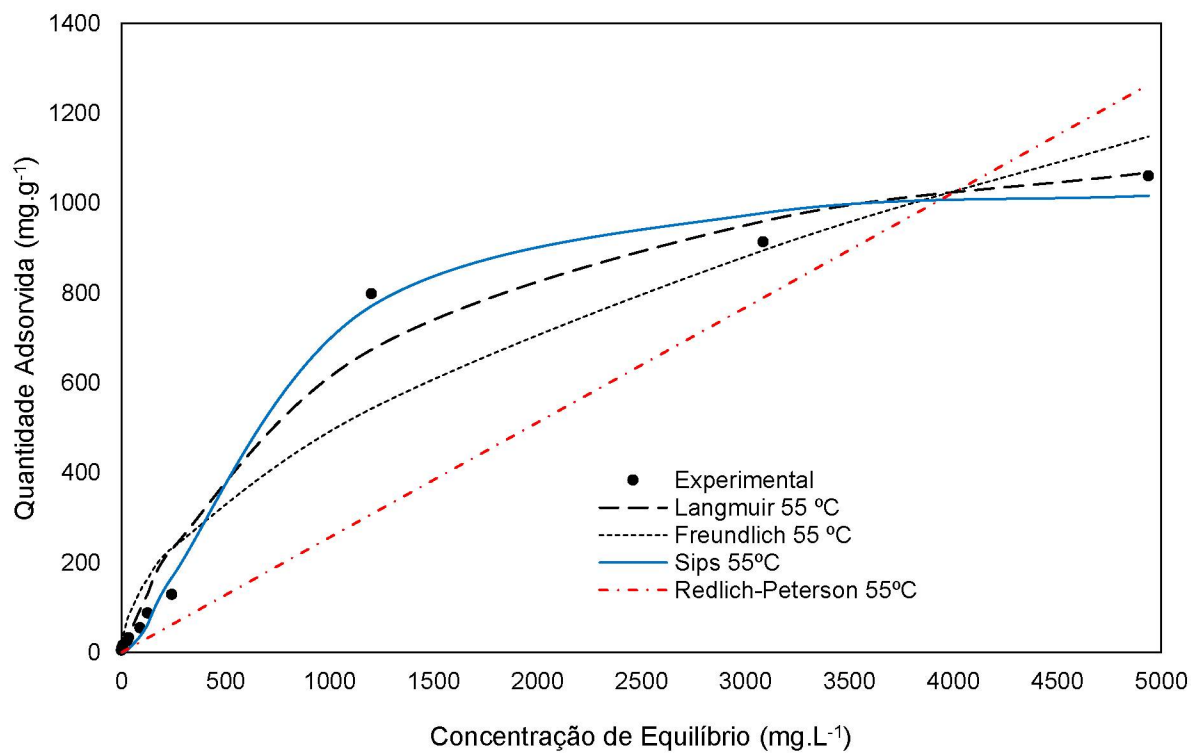
FONTE: O autor (2019).

FIGURA 43 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE CCAAS COM AZUL DE METILENO EM T = 45°C.



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 44 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE CCAAS COM AZUL DE METILENO EM T = 55°C.



FONTE: O autor (2019).

TABELA 16 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO CINÉTICO.

Modelo	Parâmetros	T = 25 °C	T = 35 °C	T = 45 °C	T = 55 °C
Langmuir	q_m (mg.g ⁻¹)	1610,6	1444,1	1620,0	1315,1
	K_L (L.mg ⁻¹)	6,97E-04	1,44E-03	6,94E-04	8,73E-04
	R^2	0,989	0,983	0,978	0,980
Freundlich	K_F (L.g ⁻¹)	9,46	19,90	10,03	12,57
	1/n	5,91E-01	5,11E-01	5,84E-01	5,31E-01
	R^2	0,959	0,896	0,942	0,941
Sips	K_S (L.mg ⁻¹)	4,41E-05	4,48E-04	2,06E-05	1,95E-05
	q_m (mg.g ⁻¹)	1260,9	1278,1	1247,2	1051,1
	β_S	1,47	1,24	1,60	1,67
	R^2	0,994	0,987	0,988	0,992
Redlich-Peterson	K_R (L.g ⁻¹)	0,356	0,401	0,357	0,256
	a (mg ⁻¹)	0	0,912	0,866	0,788
	g	0	-1,314	-1,709	-1,348
	R^2	0,811	0,656	0,793	0,778

FONTE: O autor (2019).

Observa-se pelas FIGURA 41, FIGURA 42, FIGURA 43 e FIGURA 44 que o melhor ajuste é das isotermas de Langmuir e de Sips. Analisando a TABELA 16, pode-se ver que o coeficiente de determinação (R^2) para a isoterma de Langmuir para as diversas temperaturas é maior que 0,978, o que indica um excelente ajuste ao modelo. Segundo a isoterma de Langmuir, a capacidade adsorptiva máxima é de 1610,6 mg.g⁻¹, 1444,1 mg.g⁻¹, 1620 mg.g⁻¹ e 1315,1 mg.g⁻¹ para as temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C, respectivamente. Outros estudos de compósitos de alginato e carvão ativado a partir de resíduos possuem valores bem inferiores. Jung e colaboradores (2016) reportaram para café usado como 622 mg.g⁻¹, Nasrullah e colaboradores (2018) para casca de mangostim 287,3 mg.g⁻¹ e Kwak e colaboradores (2018) para sericina um valor de 502,5 mg.g⁻¹. Isso demonstra que o CCAAS produzido indica ser um promissor material para remoção de corantes. Ademais, segundo Kwak e colaboradores (2018), se o valor da K_L , constante de adsorção do modelo Langmuir, for menor do que 1, a adsorção é favorável. Assim, analisamos a adsorção de azul de metileno como favorável.

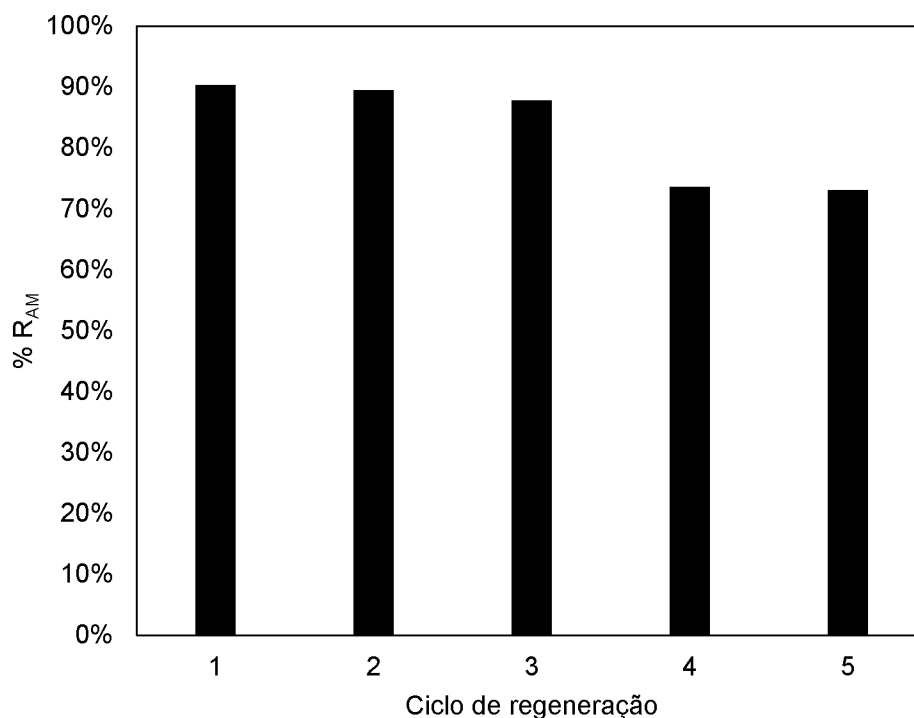
Os ajustes para a isoterma de Freundlich é relativamente alto, exceto para a temperatura de 35°C. Similarmente, o ajuste do modelo de Redlich-Peterson às isotermas é mais baixo ainda. Portanto, ambos modelos não serão avaliados.

O coeficiente de determinação (R^2) para as isotermas de Sips, é maior do que 0,987, o que indica um ajuste ainda melhor ao modelo. Neste modelo, a constante de adsorção, K_s , e expoente, β_s , indicam a afinidade da adsorção e a sua intensidade, respectivamente. Segundo a literatura, os valores apresentados indicam uma adsorção favorável (JUNG et al., 2016). Ademais, através do valor do q_m , é visto que à medida que a temperatura aumenta (de 25 a 55°C) a capacidade adsorptiva máxima vai sendo reduzida, de 1260,9 mg.g⁻¹ para 1051,1 mg.g⁻¹, com exceção ao valor de 35°C. Isso indica que o processo de adsorção do CCAAS com azul de metileno é um processo exotérmico, visto que com o aumento do calor, a capacidade máxima se reduziu. De forma geral, o modelo de Sips representa o melhor ajuste dos dados experimentais, o que significa que a adsorção que ocorreu na superfície dos adsorventes foi homogênea e heterogênea de forma mais complexa como indica a literatura. (HE et al., 2019).

4.5.4 Análise da regeneração do CCAAS

Finalmente, foi realizado o estudo de regeneração conforme procedimento experimental a fim de validar a aplicabilidade desse industrialmente. O ensaio de regeneração está apresentado na FIGURA 45.

FIGURA 45 – ANÁLISE DE REGENERAÇÃO DO CCAAS.



FONTE: O autor (2019).

É possível perceber a remoção de azul de metileno se manteve relativamente alta mesmo após o 5º ciclo, com um valor igual a 73%, comparado a 90% no primeiro ciclo. A regeneração foi realizada com metanol, o que está de acordo com estudo de Jung e colaboradores (2016) e de Li e colaboradores (2017), cuja remoção após o 5º ciclo foi de cerca de 85% e de 50%, respectivamente. Outra maneira de realizar a regeneração do carvão ativado é através da alteração de pH, utilizando o pH mais ácido (1) como forma de dessorção (KWAK et al., 2018).

5 CONCLUSÃO

Carvão ativado foi produzido com a casca de arroz, um resíduo industrial, e, posteriormente, seu compósito (CCAAS) com alginato de sódio. O melhor tempo de ativação e temperatura de ativação ocorreu a 60 min e 500 °C para produção de carvão ativado da casca de arroz. Este foi capaz de remover 89% de azul de metileno a 8 mg.L⁻¹. Tem sido relatado que a ativação química a partir de KOH ocorre geralmente em temperaturas mais altas, entretanto ao elevar a temperatura foi observado a perda de massa de carbono ocorreu de forma exagerada e, assim, não se produziu um rendimento mássico satisfatório de carvão ativado.

Os fatores empregados disponibilizam um processo produtivo com menor custo, avaliado através do planejamento experimental 3² com triplicata no ponto central e avaliação da superfície de resposta. Isso ocorre devido a temperaturas mais baixas, tempo de forno reduzido e não utilizar outros componentes como nitrogênio ou vapor no forno. O carvão ativado gerado apresentou uma área superficial pelo método BET de 4,580 m².g⁻¹, o que é considerada baixa comparativamente a outros carvões ativados de resíduos industriais, os quais estão na ordem de 1000 m².g⁻¹.

A produção do compósito de carvão ativado e alginato de sódio, CCAAS, com uso de metodologia previamente descrita revelou o CCAAS com área superficial de 9,670 m².g⁻¹, ou seja, o dobro do carvão ativado de casca de arroz simples. Isso indica que a presença do alginato no compósito teve um efeito positivo e pode aumentar, e até dobrar, a eficiência da adsorção.

A partir das esferas foi realizado os ensaios de adsorção para averiguar a influência da concentração de adsorvente, concentração de adsorvato, temperatura, pH e tempo. A quantidade de adsorvente para azul de metileno foi fixada em 2,0 g.L⁻¹ e o pH em 7, enquanto o tempo de equilíbrio definido em 24h. Segundo o estudo cinético, foi demonstrado que a cinética de pseudo-segunda ordem melhor representa a adsorção de azul de metileno com um coeficiente de correlação maior que 0,984.

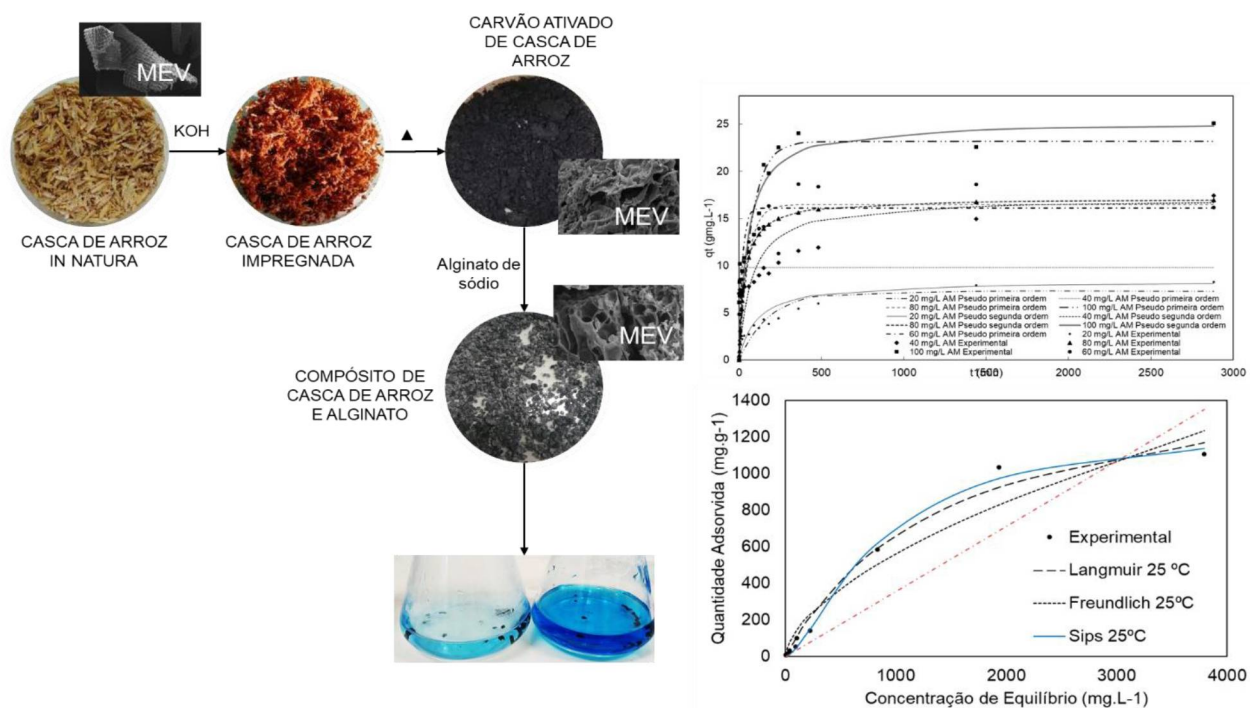
Por fim, foram realizados estudos para obtenção do modelo de isotermas, o que indicou um processo de adsorção favorável. De forma geral, o modelo de Sips representa o melhor ajuste dos dados experimentais, o que significa que a adsorção que ocorreu na superfície dos adsorventes foi mais complexa e mista, sendo homogênea e heterogênea. Através do valor da capacidade adsortiva obtida, foi visto que esta reduz à medida que a temperatura aumenta, o que indica que o processo de

adsorção do CCAAS com azul de metileno é um processo exotérmico, visto que com o aumento do calor, a capacidade máxima se reduziu.

Enfim com o estudo de regeneração foi visto que mesmo após o quinto ciclo de regeneração, o CCAAS ainda estava com uma adsorção de azul de metileno relativamente alta (>70%), o que demonstra que este compósito pode ser utilizado para remoção de poluentes.

Um resumo dos resultados obtidos no projeto está esquematizado na FIGURA 46, em que é mostrado o processo de produção de CCAAS e os ensaios de adsorção realizados.

FIGURA 46 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS RESULTADOS OBTIDOS NESTE ESTUDO.



FONTE: O autor (2019).

5.1 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros as seguintes perspectivas podem ser avaliadas:

1) Ensaio de adsorção com o carvão ativado de casca de arroz a fim de compará-lo com os ensaios de adsorção de CCAAS

2) Ensaios de adsorção com outros corantes, como por exemplo Orange-7 e Amarelo Tartrazina, e outros poluentes, como metais pesados.

3) Ensaios alterando o processo de produção de carvão ativado:

- a. Comparação do processo de produção com outro tipo de forno, cuja utilização de vapor ou nitrogênio seja possível, e assim, aumentar a temperatura de ativação possível;
- b. Ativação química das cascas de arroz em dois passos: primeiramente carbonização, depois impregnação, por fim, ativação em altas temperatura;
- c. Processo de produção verde, minimizando e reutilizando insumos químicos;

4) Obtenção dos parâmetros termodinâmicos para os ensaios de adsorção;

5) Análise econômica do CCAAS e carvão ativado obtidos, a fim de compará-los com os carvões ativados comerciais;

REFERÊNCIAS

ABDULLAH AM, E.-D. F. Removal of Trihalo Methanes Using Activated Carbon Prepared from Agricultural Solid Wastes. **Journal of Waste Water Treatment & Analysis**, [s. l.], v. 06, n. 01, p. 1–6, 2015. Disponível em: <<http://omicsonline.org/open-access/removal-of-trihalo-methanes-using-activated-carbon-prepared-fromagricultural-solid-wastes-2157-7587-1000193.php?aid=45847>>

AHMED, M. J. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 89–99, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.027>>

ALSHATWI, A. A.; ATHINARAYANAN, J.; PERIASAMY, V. S. Biocompatibility assessment of rice husk-derived biogenic silica nanoparticles for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 47, p. 8–16, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2014.11.005>>

ANTONY, J.; ROY, R. K. Improving the process quality using statistical design of experiments: a case study. **Quality assurance (San Diego, Calif.)**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 87–95, 1998.

ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 87, n. 1, p. 826–838, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010>>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil - ABRELPE 2016. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2016**, [s. l.], p. 64, 2016. Disponível em: <www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2016.pdf>

ASTM INTERNATIONAL. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. D3172-13. **Annual Book of ASTM Standards**, [s. l.], 2013.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. De. **Físico-Química**. 8. ed ed. Rio de Janeiro: Livros Tecnicos e Científicos, 2008.

BAGAL, M. V.; GOGATE, P. R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 1–14, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.07.009>>

BASTA, A. H. et al. Efficient treatment of rice byproducts for preparing high-performance activated carbons. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 207, p. 284–295, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.216>>

BENHOURIA, A. et al. Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 270, p. 621–630, 2015. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.030>>

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. . 2010.

CHABANNES, M. et al. Use of raw rice husk as natural aggregate in a lightweight insulating concrete: An innovative application. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 70, p. 428–438, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.025>>

CHEENMATCHAYA, A.; KUNGWANKUNAKORN, S. Preparation of Activated Carbon Derived from Rice Husk by Simple Carbonization and Chemical Activation for Using as Gasoline Adsorbent. **International Journal of Environmental Science and Development**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 171–175, 2014. Disponível em: <<http://www.ijesd.org/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=50&id=778>>

CHEN, G. Y. et al. Transesterification of palm oil to biodiesel using rice husk ash-based catalysts. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 133, p. 8–13, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.005>>

CHENG, S. et al. Characterisation and application of a novel positively charged nanofiltration membrane for the treatment of textile industry wastewaters. **Water Research**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 33–42, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.011>>

CHOI, N. W.; MORI, I.; OHAMA, Y. Development of rice husks-plastics composites for building materials. **Waste Management**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 189–194, 2006.

DIRECTIVE 2008/98/EC. Directive 2008/98/EC on waste (Waste Framework Directive) - Environment - European Commission. Directive 2008/98/EC sets the basic concepts and definitions related to waste management, such as definitions of waste, recycling, recovery. It explains when waste ceases to be waste and becomes a secondary raw material (so called end-of-waste criteria), and how to distinguish between waste and by-products. **Last Accessed: 06/03/2017**, 2008.

DOTTO, G. L. et al. Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. In: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. (Eds.). **Adsorption processes for water treatment and purification**. [s.l.] : SPRINGER, 2017. p. 266.

DRAGET, K. I.; SMIDSRØD, O.; SKJÅK-BRÆK, G. Alginates from Algae. **Biopolymers Online**, [s. l.], p. 215–224, 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/3527600035.bpol6008>>

EL KHATIB, S. A. et al. Hydrotreating rice bran oil for biofuel production. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s. l.], p. 0–6, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.08.003>>

FAOSTAT. **FAOSTAT Data**. 2018.

FLORES, M. et al. Microbial decolouration of azo dyes: A review. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 47, n. 12, p. 1723–1748, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2012.08.014>>

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006147#!>>

FU, Y. et al. Activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 646, p. 1567–1577, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.423>>

GONÇALVES, G. C. et al. Produção E Caracterização De Carvão Ativado Granulado E Bio-Óleo a Partir Dos Resíduos Da Industria Cervejeira. **Xx Cobeq**, [s. l.], p. 1–9, 2010.

GUO, Y. et al. The preparation and mechanism studies of rice husk based porous carbon. [s. l.], v. 74, p. 320–323, 2002.

HAMDI, L. et al. Full factorial experimental design applied to methylene blue adsorption onto Alfa stems. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 57, n. 13, p. 6098–6105, 2016.

HASSAN, A. F.; ABDEL-MOHSEN, A. M.; FOUHA, M. M. G. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 102, n. 1, p. 192–198, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.104>>

HE, Y. et al. Enhanced fluoride removal from water by rare earth (La and Ce) modified alumina: Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 688, p. 184–198, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.175>>

HEO, Y. J.; PARK, S. J. Synthesis of activated carbon derived from rice husks for improving hydrogen storage capacity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 31, p. 330–334, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.07.006>>

IRRI. **World Rice Statistics** International Rice Research Institute **Rice Statistics**. [s.l: s.n.].

ISLAM, M. M.; BASU, S. Effect of morphology and pH on (photo)electrochemical degradation of methyl orange using TiO₂/Ti mesh photocathode under visible light. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 2323–2330, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.08.026>>

JIANG, Z.; HU, D. Molecular mechanism of anionic dyes adsorption on

cationized rice husk cellulose from agricultural wastes. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 276, p. 105–114, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.153>>

JUNG, K. W. et al. Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 219, p. 185–195, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.098>>

KALDERIS, D. et al. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 99, n. 15, p. 6809–6816, 2008.

KUMAR, A.; JENA, H. M. Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 137, p. 1246–1259, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.177>>

KUMAR, P. S. et al. Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis. **Water Research X**, [s. l.], v. 4, p. 100029, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wroa.2019.100029>>

KWAK, H. W. et al. Sericin-derived activated carbon-loaded alginate bead: An effective and recyclable natural polymer-based adsorbent for methylene blue removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 120, p. 906–914, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.116>>

LAKSACI, H. et al. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 147, p. 254–262, 2017.

LEVAN, M. D.; CARTA, G.; YON, C. M. **Section 16: Adsorption and Ion Exchange, Perry's Chemical Engineers**. [s.l: s.n.].

LI, Y. et al. A new method of comprehensive utilization of rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 186, n. 2–3, p. 2151–2156, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.013>>

LI, Z. et al. Adsorption of methylene blue on natural cotton based flexible carbon fiber aerogels activated by novel air-limited carbonization method. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 242, p. 747–756, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.062>>

LI, Z. et al. Methylene blue adsorption from aqueous solution by loofah sponge-based porous carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 538, n. September 2017, p. 28–35, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.046>>

LIU, D. et al. A green technology for the preparation of high capacitance rice

husk-based activated carbon. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 112, p. 1190–1198, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.005>>

LIVANI, M. J.; GHORBANI, M.; MEHDIPOUR, H. Preparation of an activated carbon from hazelnut shells and its hybrids with magnetic NiFe₂O₄ nanoparticles. **New Carbon Materials**, [s. l.], v. 33, n. 6, p. 578–586, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1872580518603580>>

MA, J. et al. Adsorption of methylene blue and Orange II pollutants on activated carbon prepared from banana peel. **Journal of Porous Materials**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 301–311, 2015.

MAMANÍ, A. et al. Highly microporous carbons from olive tree pruning: Optimization of chemical activation conditions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 102830, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102830>>

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. 1. ed. [s.l.] : Elsevier Science, 2006. Disponível em: <<https://www.elsevier.com/books/activated-carbon/marsh/978-0-08-044463-5>>

MASOUD, M. S. et al. Rice husk and activated carbon for waste water treatment of El-Mex Bay, Alexandria Coast, Egypt. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 9, p. S1590–S1596, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.028>>

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. In: XIII SIMPEP - BAURU, SP, BRASIL 2006, **Anais...** [s.l.: s.n.]

MENYA, E. et al. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 129, p. 271–296, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.008>>

MILDEMBERG, A. N. **OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BAGAÇO DE MALTE E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO**. 2018. UFPR, [s. l.], 2018.

MMA. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. 2018. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos.html>>. Acesso em: 15 ago. 2018.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 137, n. 2, p. 762–811, 2006.

MORALI, U.; DEMIRAL, H.; ŞENSÖZ, S. Optimization of activated carbon production from sunflower seed extracted meal: Taguchi design of experiment approach and analysis of variance. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 189, p.

602–611, 2018.

MUNIANDY, L. et al. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 197, p. 316–323, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.06.020>>

NAM, H.; WANG, S.; JEONG, H. R. TMA and H₂S gas removals using metal loaded on rice husk activated carbon for indoor air purification. **Fuel**, [s. l.], v. 213, n. July 2017, p. 186–194, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.089>>

NASRULLAH, A. et al. High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 107, p. 1792–1799, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.045>>

NOVAIS, R. M. et al. Extremely fast and efficient methylene blue adsorption using eco-friendly cork and paper waste-based activated carbon adsorbents. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 197, p. 1137–1147, 2018.

NURHAYATI, A. Y.; HARIADI, Y. C.; HASANAH, W. Endeavoring to Food Sustainability by Promoting Corn Cob and Rice Husk Briquetting to Fuel Energy for Small Scale Industries and Household Communities. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, [s. l.], v. 9, p. 386–395, 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2210784316301541>>

OZDEMIR, I. et al. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 125, p. 200–206, 2014.

QIN, L.; GAO, X.; CHEN, T. Recycling of raw rice husk to manufacture magnesium oxysulfate cement based lightweight building materials. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 191, p. 220–232, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.238>>

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>>

RAPOSO, F.; DE LA RUBIA, M. A.; BORJA, R. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 165, n. 1–3, p. 291–299, 2009.

RATAN, J. K.; KAUR, M.; ADIRAJU, B. Synthesis of activated carbon from agricultural waste using a simple method: Characterization, parametric and isotherms study. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 3334–3345, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.576>>

REGTI, A. et al. Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 130, p. 129–136, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2016.08.012>>

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1985. v. 19 Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690310335>>

SANGON, S. et al. Valorisation of waste rice straw for the production of highly effective carbon based adsorbents for dyes removal. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 172, p. 1128–1139, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.210>>

SANTOS, L. A. L. Dos. Natural Polymeric Biomaterials: Processing and Properties. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, [s. l.], 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128035818022530>>

SCHNEIDER, V. E. et al. **Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas IPEA**. Brasília.

SELVARAJU, G.; BAKAR, N. K. A. Production of a new industrially viable green-activated carbon from *Artocarpus* integer fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 141, p. 989–999, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.056>>

SHU, D. et al. Cleaner coloration of cotton fabric with reactive dyes using a pad-batch-steam dyeing process. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 196, p. 935–942, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.080>>

SILVA, L. A. Da et al. Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 289, p. 237–248, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.036>>

SILVA, T. L. et al. Mesoporous activated carbon fibers synthesized from denim fabric waste: Efficient adsorbents for removal of textile dye from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 171, p. 482–490, 2018.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SUZUKI, M. **Adsorption engineering**. Tokyo: Elsevier B.V., 1990.

SUZUKI, M. Activated carbon fiber: Fundamentals and applications. **Carbon**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 577–586, 1994.

THAKUR, S. et al. Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 198, p. 143–159, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.259>>

TOBIAS, P.; TRUTNA, L. **5. Process Improvement**. Disponível em: <<https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/pri.htm>> 2013.

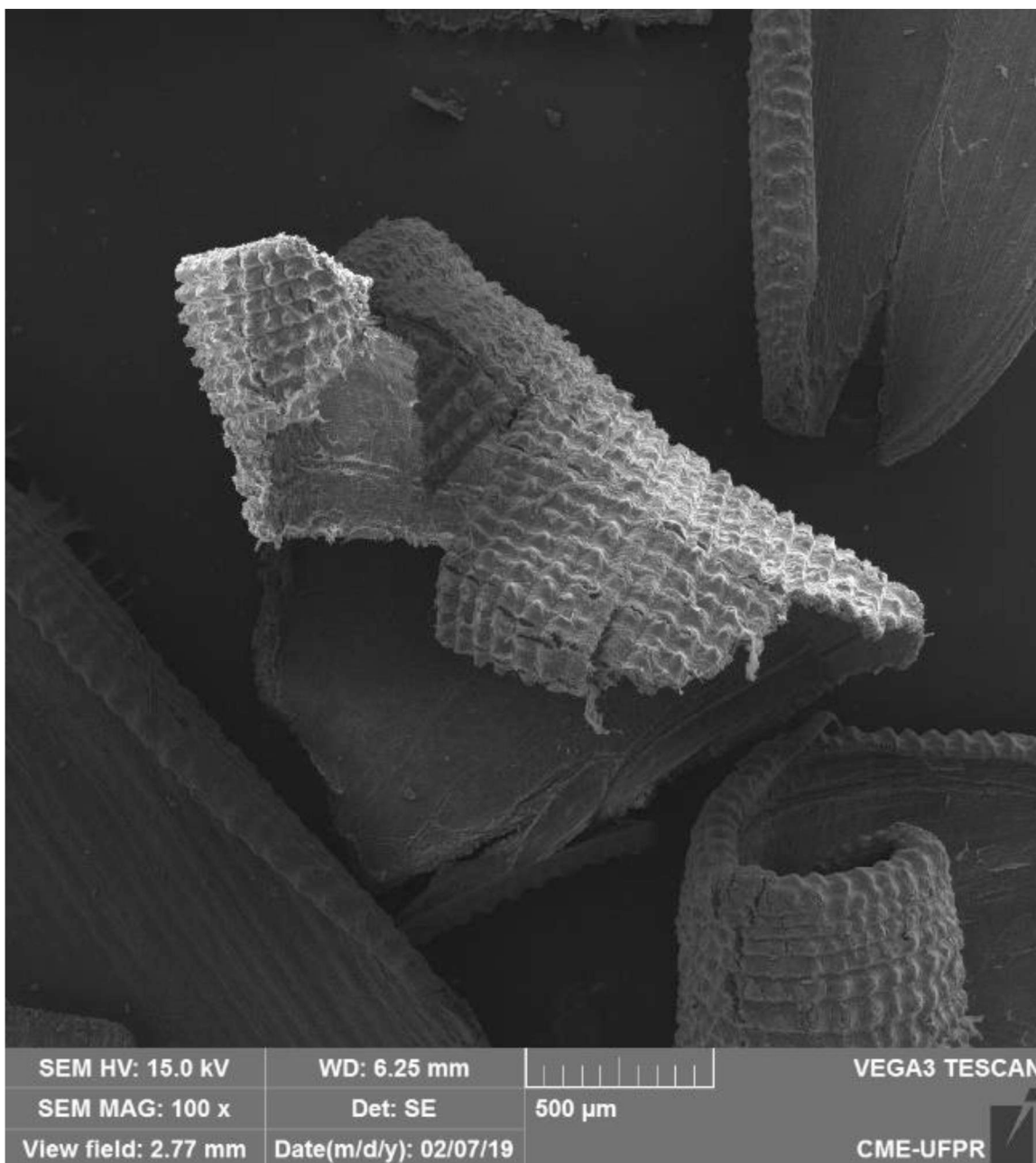
TOVBIN, Y. K. **The Molecular Theory of Adsorption in Porous Solids**. [s.l.]: CRC Press, 2017.

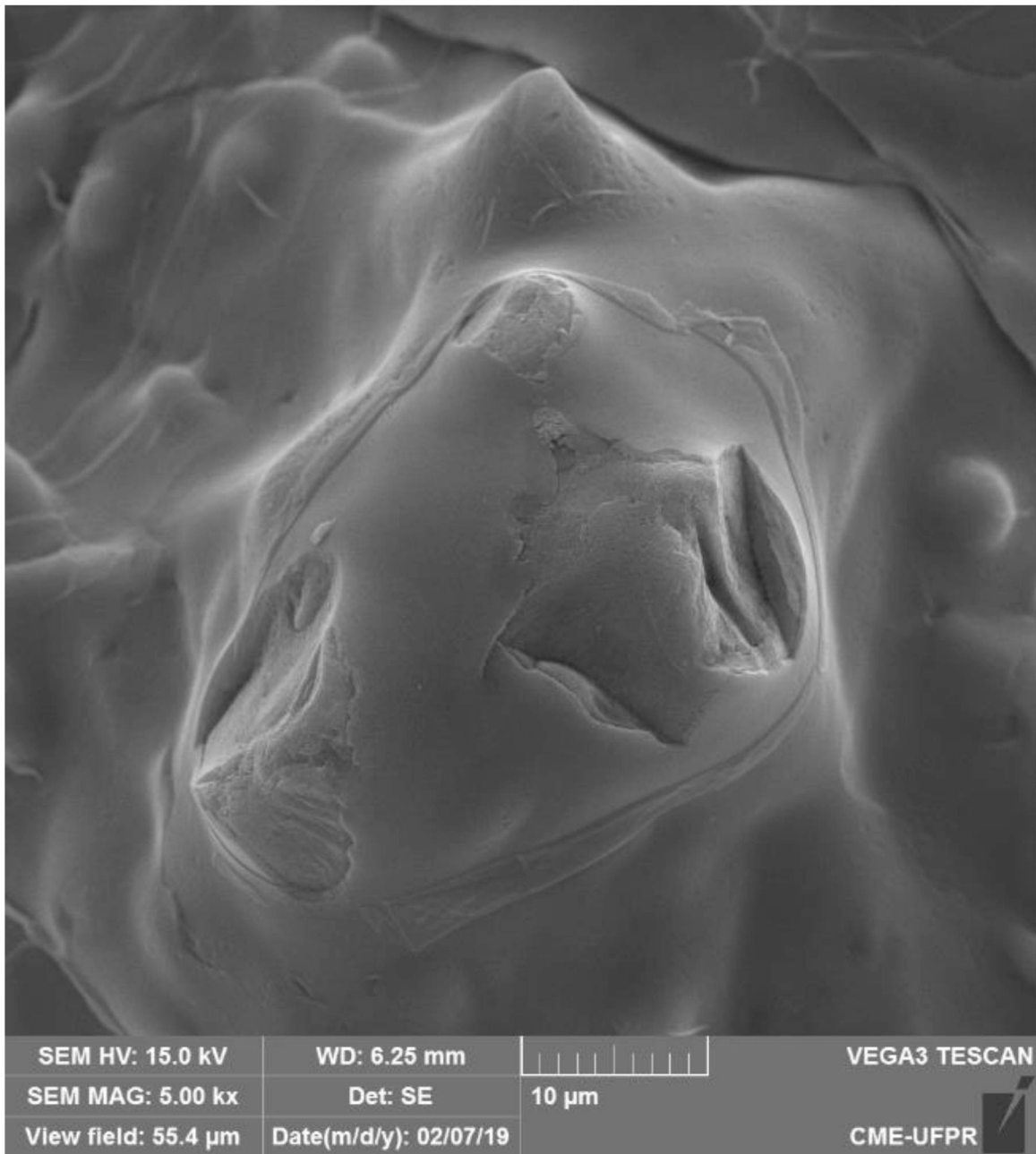
YAUMI, A. L.; BAKAR, M. Z. A.; HAMEED, B. H. Melamine-nitrogenated mesoporous activated carbon derived from rice husk for carbon dioxide adsorption in fixed-bed. **Energy**, [s. l.], v. 155, p. 46–55, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.183>>

ZHANG, S. et al. Impacts and release characteristics of K and Mg contained in rice husk during torrefaction process. **Energy**, [s. l.], v. 186, p. 115888, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.115888>>

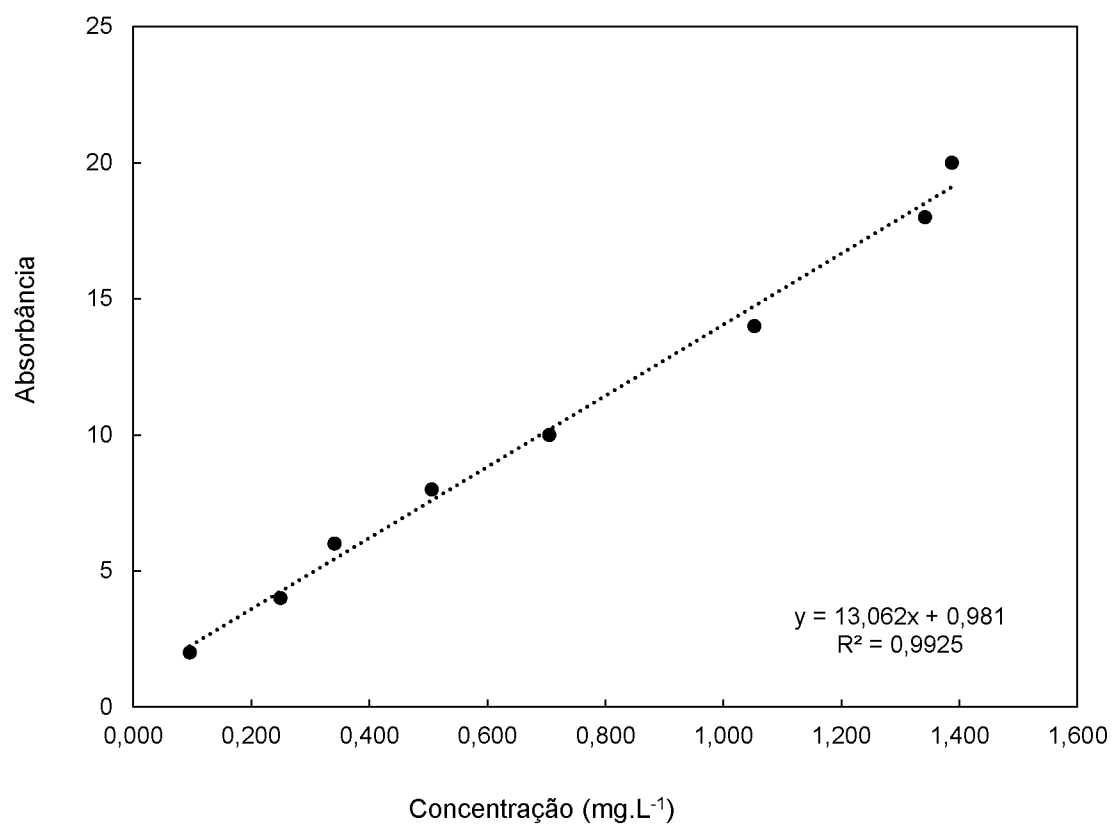
ZHANG, W. et al. Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications. **Energy**, [s. l.], v. 128, p. 618–625, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.065>>

APÊNDICE 1 – IMAGENS DE MEV DA CASCA DE ARROZ





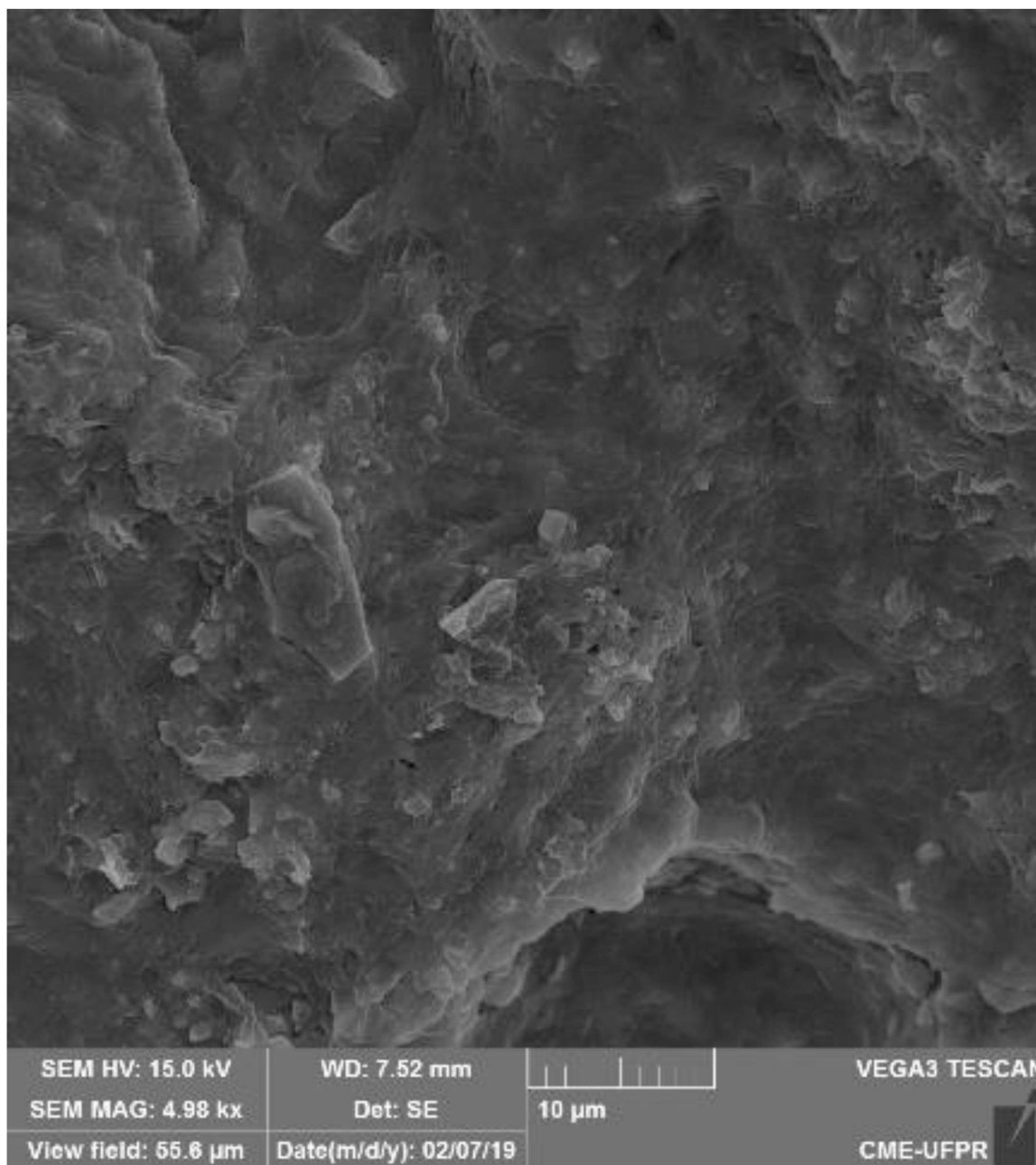
APÊNDICE 2 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA ABSORBÂNCIA CONTRA A CONCENTRAÇÃO PARA O AZUL DE METILENO



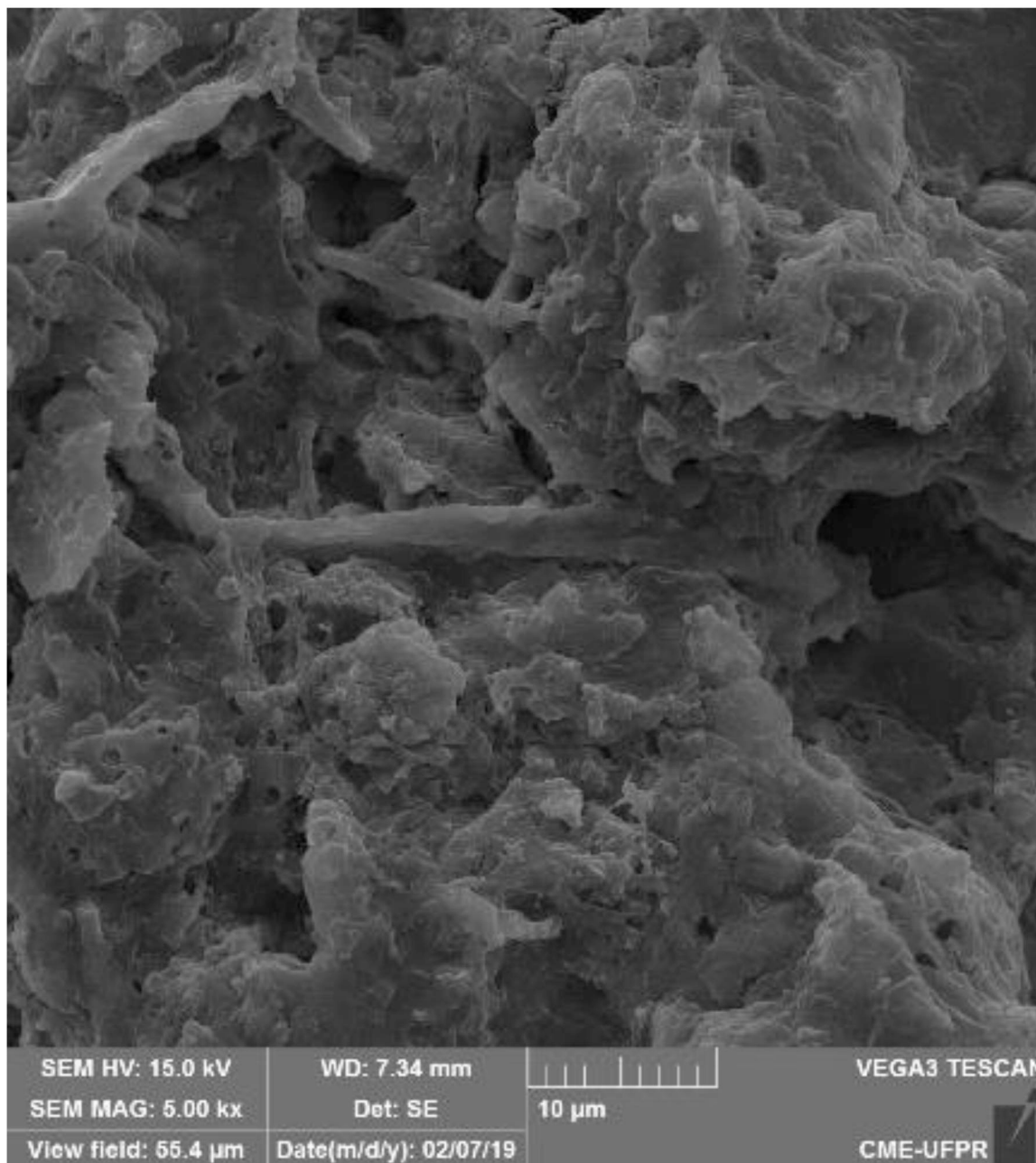
FONTE: O autor (2019).

APÊNDICE 3 – IMAGENS DE MEV PARA CARVÃO ATIVADO

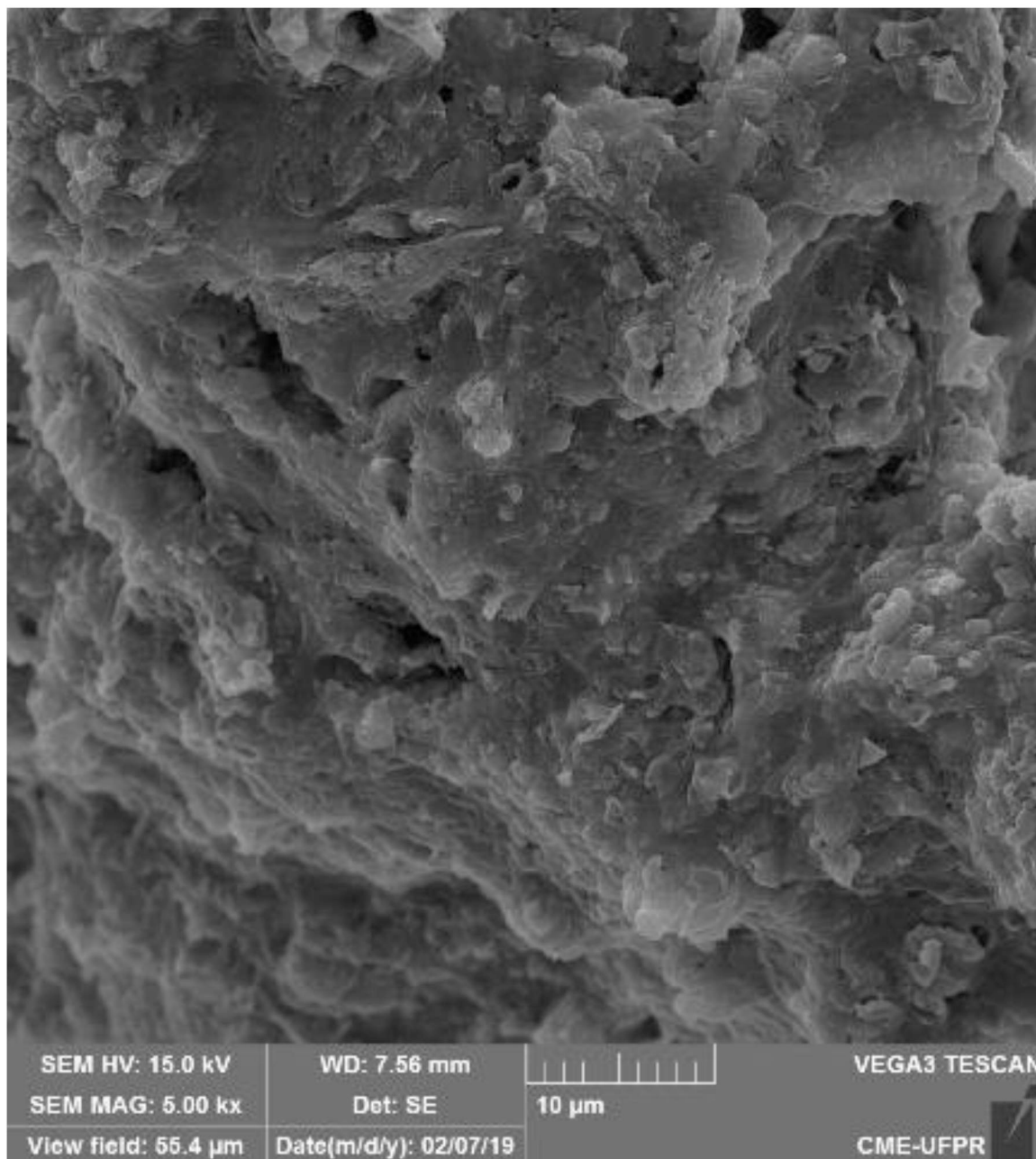
MEV do carvão ativado a partir de casca de arroz com temperatura de ativação igual a 400°C e tempo de ativação igual a 30 min com aproximação de 5000x.



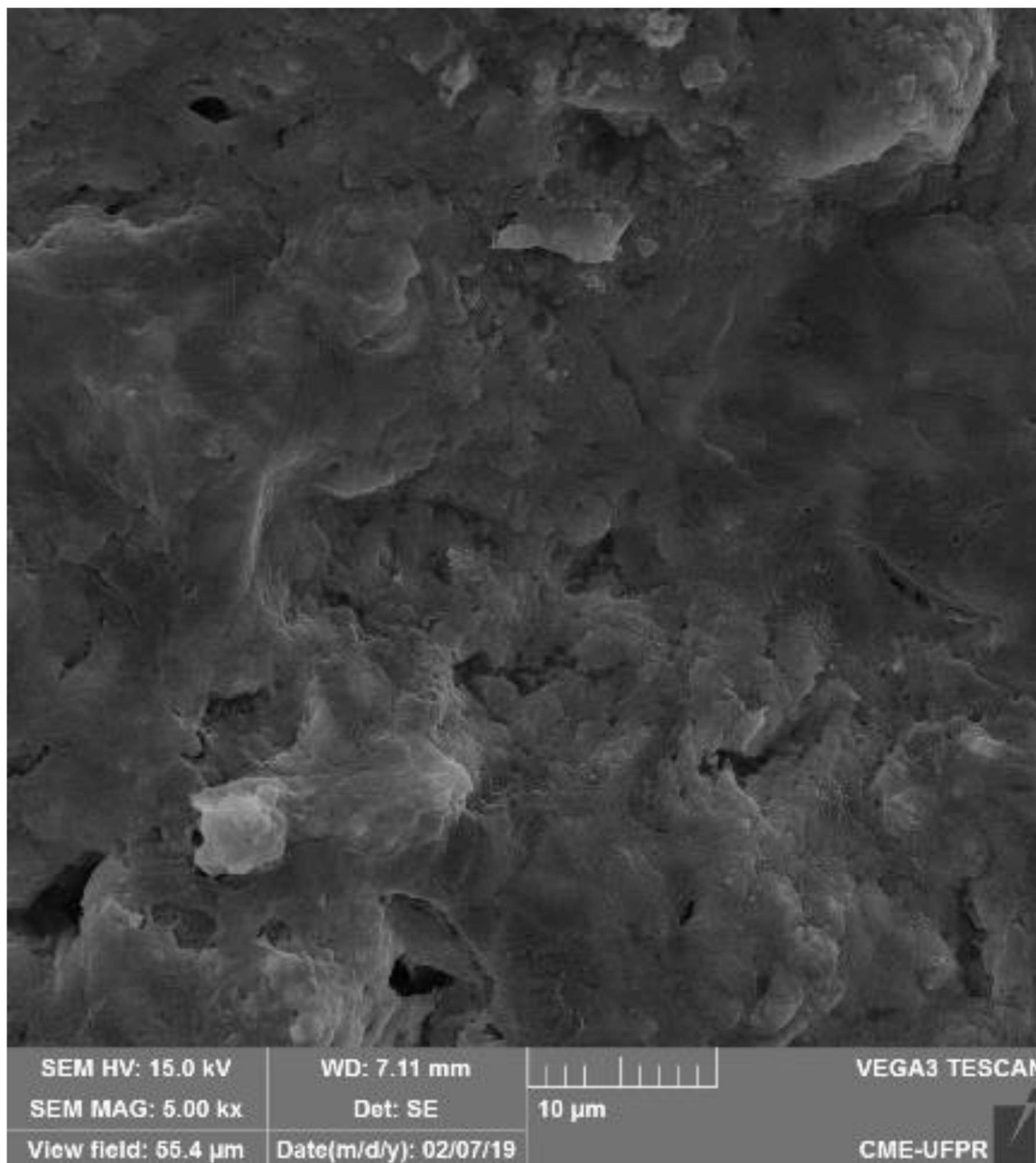
MEV do carvão ativado a partir de casca de arroz com temperatura de ativação igual a 400°C e tempo de ativação igual a 60 min com aproximação de 5000x.



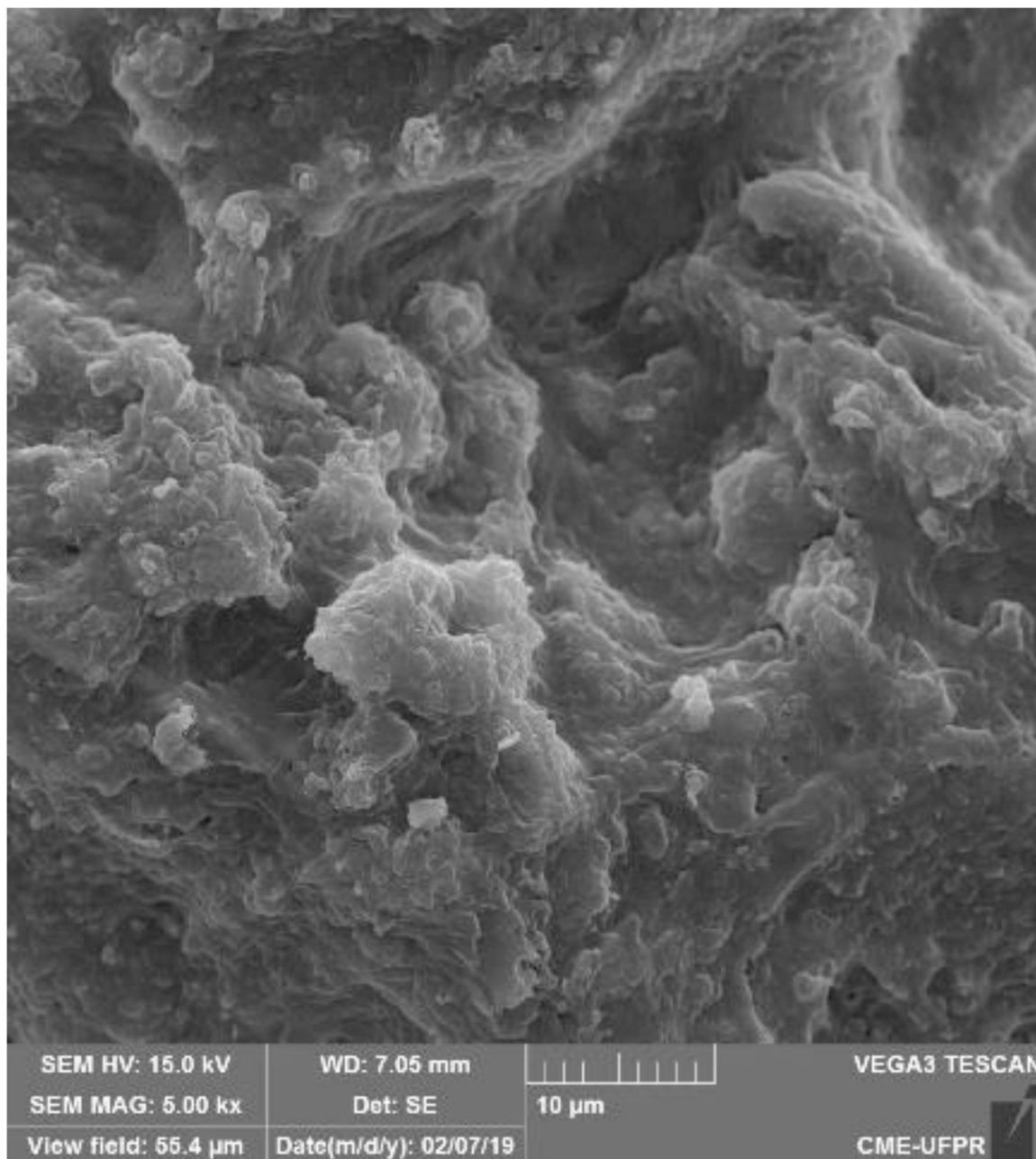
MEV do carvão ativado a partir de casca de arroz com temperatura de ativação igual a 400°C e tempo de ativação igual a 90 min com aproximação de 5000x.



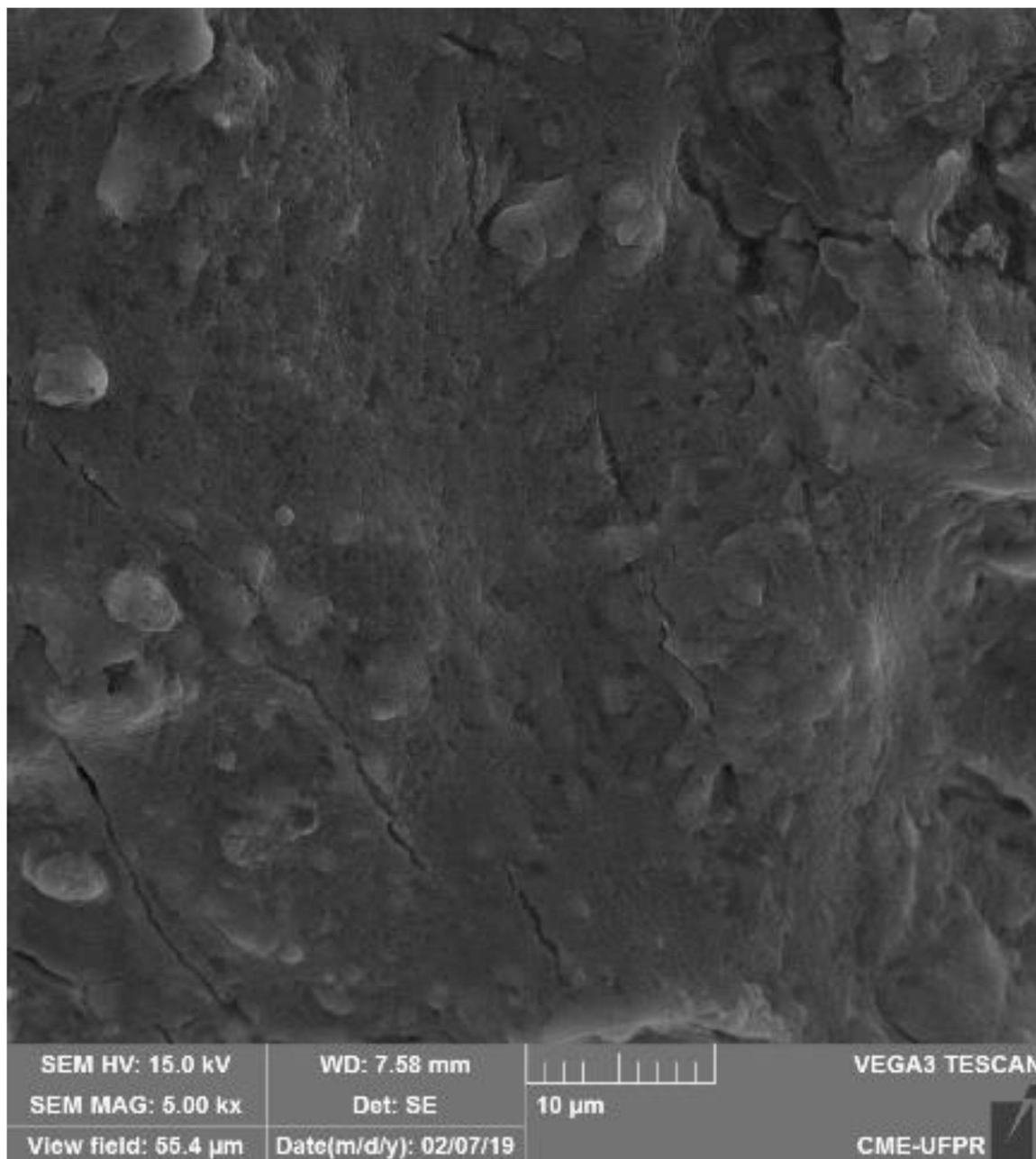
MEV do carvão ativado a partir de casca de arroz com temperatura de ativação igual a 450°C e tempo de ativação igual a 30 min com aproximação de 5000x.



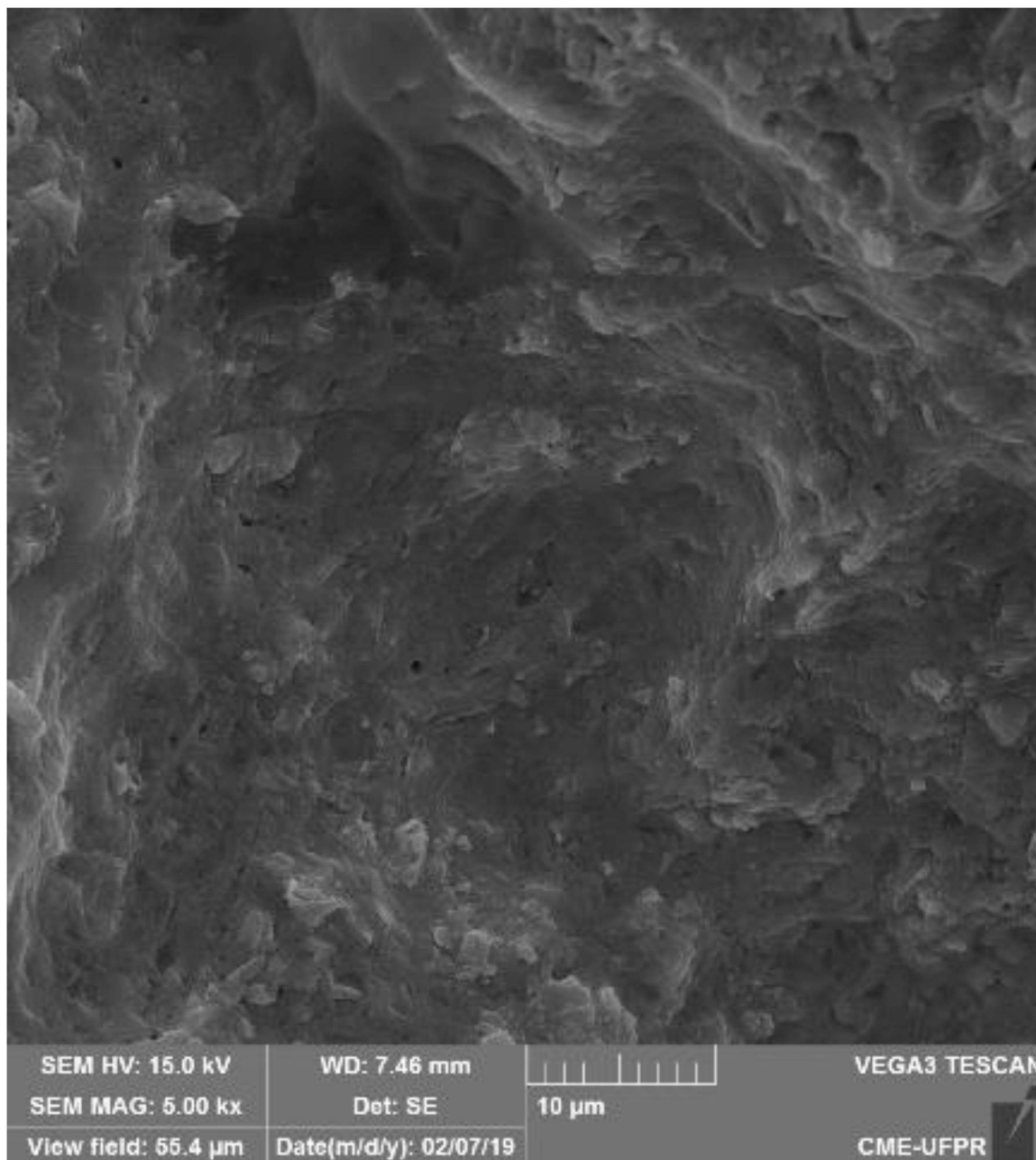
MEV do carvão ativado a partir de casca de arroz com temperatura de ativação igual a 450°C e tempo de ativação igual a 60 min com aproximação de 5000x.



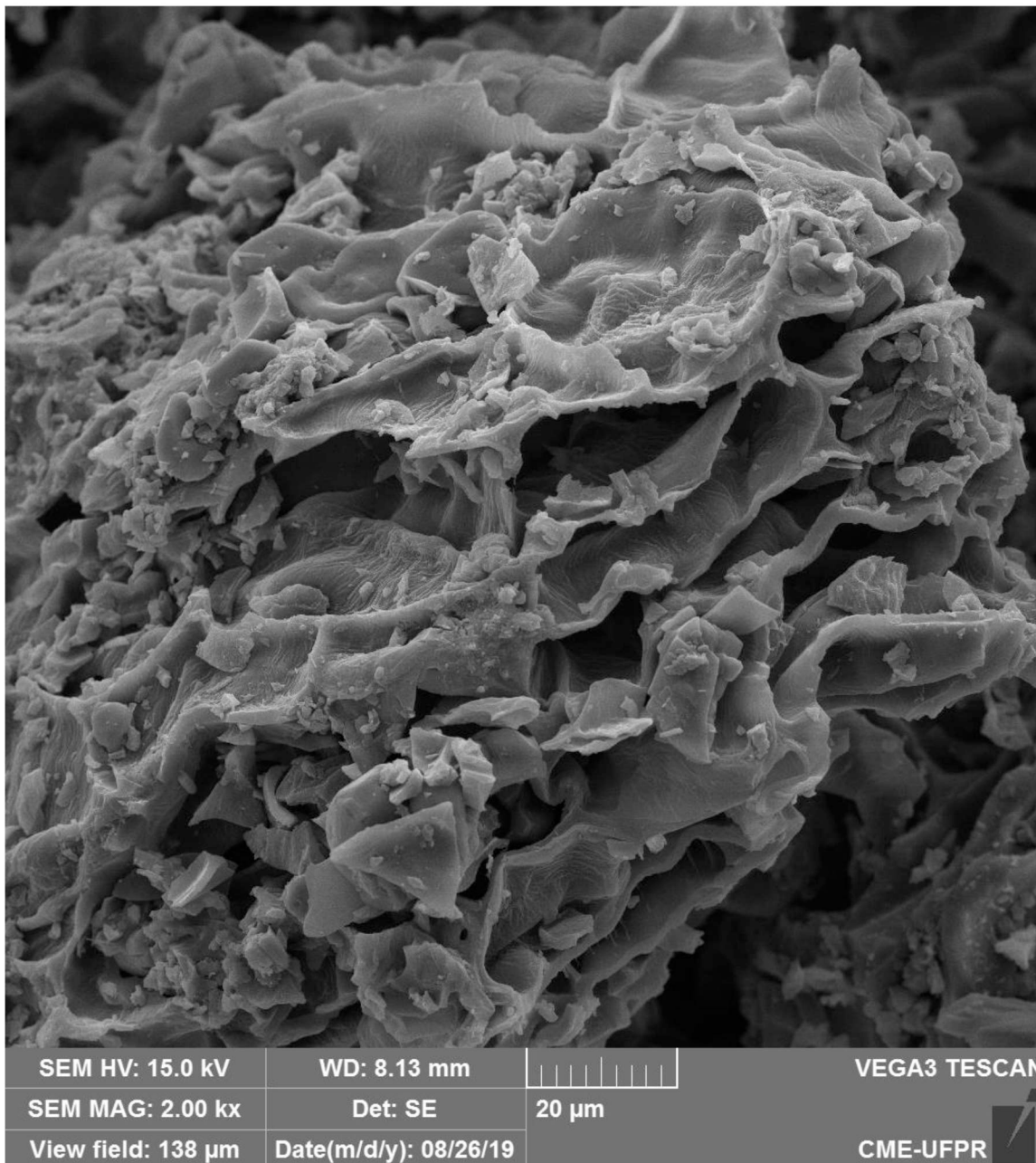
MEV do carvão ativado a partir de casca de arroz com temperatura de ativação igual a 450°C e tempo de ativação igual a 90 min com aproximação de 5000x.



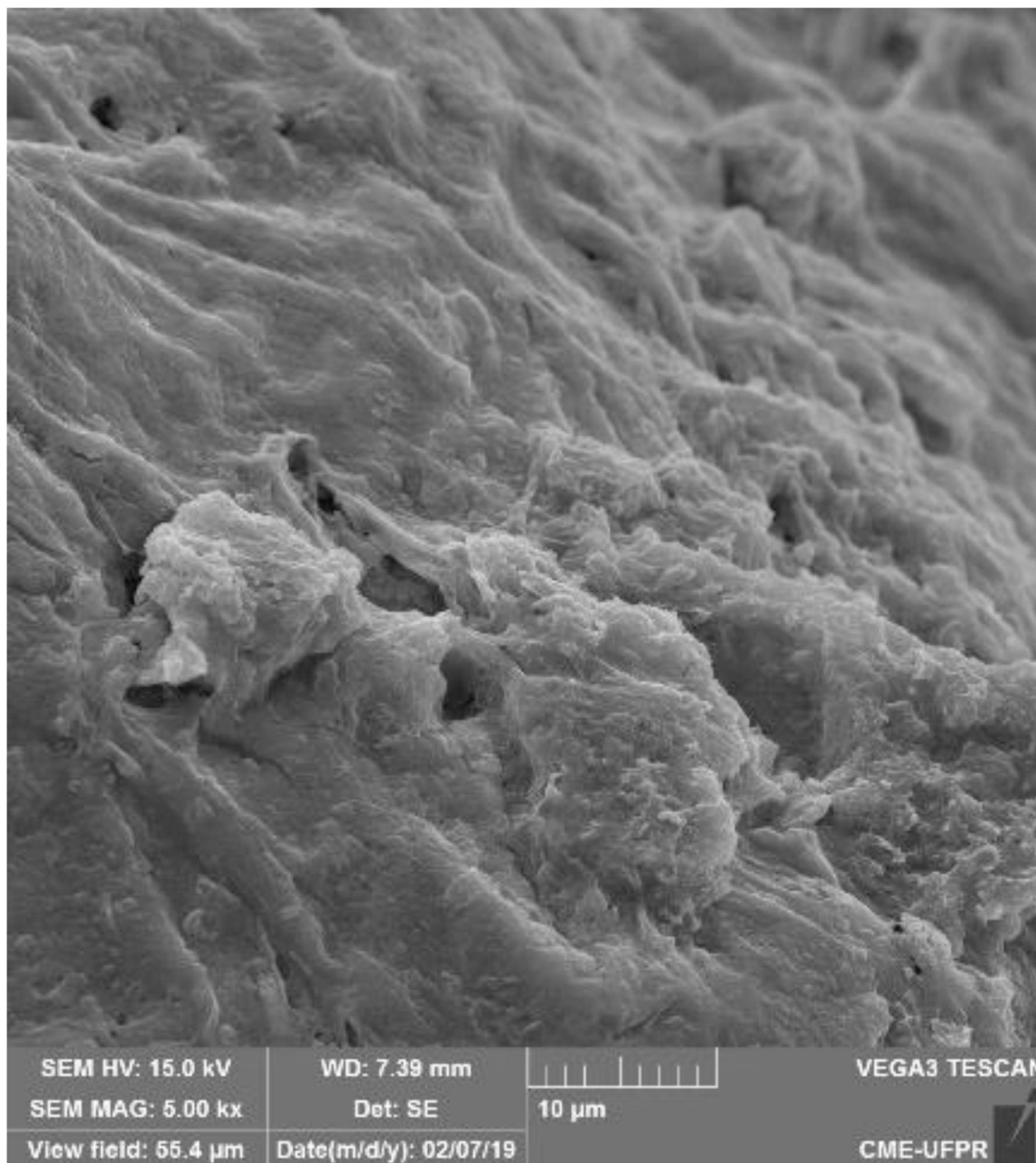
MEV do carvão ativado a partir de casca de arroz com temperatura de ativação igual a 500°C e tempo de ativação igual a 30 min com aproximação de 5000x.



MEV do carvão ativado a partir de casca de arroz com temperatura de ativação igual a 500°C e tempo de ativação igual a 60 min com aproximação de 2000x.



MEV do carvão ativado a partir de casca de arroz com temperatura de ativação igual a 500°C e tempo de ativação igual a 90 min com aproximação de 5000x.



APÊNDICE 4 – IMAGENS DE MEV PARA CARVÃO ATIVADO

Imagens do carvão ativado são para o ponto ótimo, cuja temperatura de ativação é igual a 500°C e tempo de ativação igual a 60 min.



APÊNDICE 5 – IMAGENS DE MEV PARA CCAAS

