



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JONATAS BRITO BARBOSA DE OLIVEIRA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DO ÁCIDO P-TOLUICO
UTILIZANDO COMO ADSORVENTES BIOCARVÕES
ATIVADOS DERIVADOS DO CAROÇO DO AÇAÍ E DO
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Recife
2022

JONATAS BRITO BARBOSA DE OLIVEIRA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DO ÁCIDO P-TOLUICO UTILIZANDO
COMO ADSORVENTES BIOCARVÕES ATIVADOS DERIVADOS DO
CAROÇO DO AÇAÍ E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador (a): Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Coorientador (a): Jean Héliton Lopes dos Santos

Recife

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Oliveira, Jonatas Brito Barbosa de.

Estudo de adsorção do ácido p-toluico utilizando como adsorventes
biocarvões ativados derivados do caroço do açaí e do bagaço de cana-de-açúcar /
Jonatas Brito Barbosa de Oliveira. - Recife, 2022.

51 p. : il., tab.

Orientador(a): Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa
Coorientador(a): Jean Héilton Lopes dos Santos

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química -
Bacharelado, 2022.

Inclui referências, apêndices.

1. açaí. 2. adsorção. 3. ativação. 4. biocarvão. 5. cana-de-açúcar. I. Barbosa,
Celmy Maria Bezerra de Menezes. (Orientação). II. Santos, Jean Héilton Lopes
dos. (Coorientação). III. Título.

JONATAS BRITO BARBOSA DE OLIVEIRA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DO ÁCIDO P-TOLUICO UTILIZANDO COMO
ADSORVENTES BIOCARVÕES ATIVADOS DERIVADOS DO CAROÇO DO AÇAÍ
E DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Aprovado em: 16/11/2022

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dr. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Juan Felipe González Alba (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre estar ao meu lado e ter me ajudado ao longo de toda a minha vida, me dando saúde, paciência, persistência, sabedoria e humildade.

Aos meus pais Rosineide Maria de Brito Oliveira e Josenilson Barbosa de Oliveira, e ao meu irmão Rafael Brito Barbosa de Oliveira, pela ajuda, apoio, conselhos e incentivos.

À Universidade Federal De Pernambuco pela oportunidade de realizar esse sonho.

À minha orientadora Professora Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa, e ao meu coorientador Jean Héliton Lopes dos Santos, pelo fornecimento dos meios necessários que viabilizaram a realização dessa pesquisa, e também pela paciência ao longo desses meses.

À Santiago Arias Henao pela ajuda e acompanhamento ao longo de toda essa pesquisa.

À Denisson Libório, Érica Dantas, Alan Gomes, Juan Felipe e todos do Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LITPEG/UFPE), que tanto me ajudaram na elaboração dessa pesquisa.

À Juarez Dantas, Sara Pereira e aos demais pela amizade e companhia ao longo de toda a graduação.

A todos os professores que tive ao longo da vida.

E a todos que, embora não citados, contribuíram com o desenvolvimento desse trabalho e também com a minha graduação.

RESUMO

Nos últimos anos foi observado um aumento significativo na quantidade de efluentes gerados pelas indústrias petroquímicas, com isso é cada vez maior a necessidade de utilização de métodos que venham a remover esses determinados contaminantes. A adsorção com carvões ativados vem ganhando cada vez mais destaque no mercado internacional por ser um processo eficiente de remoção de contaminantes em efluentes industriais. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção do ácido p-tolúico utilizando como adsorventes dois tipos de biocarvões: oriundo do caroço do açaí ativado com hidróxido de potássio, e o outro foi oriundo do bagaço de cana-de-açúcar ativado com cloreto de zinco. As caracterizações do biocarvão oriundo do caroço do açaí demonstraram que o mesmo tinha poucas características adsortivas, e a respectiva ativação não provocou o aumento delas. Já as caracterizações do biocarvão ativado que foi oriundo da cana-de-açúcar, demonstraram que o mesmo possui boas características de adsorção. Os resultados da cinética de adsorção, para o biocarvão de cana-de-açúcar, se ajustaram melhor para o modelo de pseudo-segunda ordem, com valores para k_2 iguais a 3,219 e 1,938 $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ nas concentrações iniciais de 16,5 e 3,9 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. O modelo de Langmuir teve uma boa aproximação com os dados experimentais, mas o de Freundlich se ajustou melhor pois teve um coeficiente de correlação mais próximo da unidade. A capacidade máxima adsorptiva para remoção do adsorbato no biocarvão ativado de cana-de-açúcar foi estimada em 29,67 mg de ácido por grama de carvão.

Palavras-chave: açaí; adsorção; ativação; biocarvão; cana-de-açúcar.

ABSTRACT

In recent years, a significant increase in the amount of effluents generated by the petrochemical industries has been observed, with this increasing need to use methods that will remove these certain contaminants. Adsorption with activated carbons has been gaining more and more prominence in the international market as it is an efficient process for removing contaminants from industrial effluents. Therefore, this work aimed to study the adsorption of p-toluic acid using two types of biochars as adsorbents: from the açaí seed activated with potassium hydroxide, and the other from sugarcane bagasse activated with zinc chloride. The characterizations of the biochar from the açaí seed showed that it had few adsorptive characteristics, and the respective activation did not increase them. The characterizations of activated biochar that came from sugarcane showed that it has good adsorption characteristics. The results of adsorption kinetics, for sugarcane biochar, fit better for the pseudo-second order model, with values for k_2 equal to 3.219 and 1.938 $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ in the initial concentrations of 16.5 and 3.9 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. The Langmuir model had a good approximation with the experimental data, but the Freundlich model fitted better as it had a correlation coefficient closer to unity. The maximum adsorptive capacity for adsorbate removal in sugarcane activated biochar was estimated at 29.67 mg of acid per gram of charcoal.

Keywords: açaí; activation; adsorption; biochar; sugar cane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do ácido para-toluico.....	14
Figura 2 – Etapas da cinética de adsorção.....	16
Figura 3 – Tipos de isotermas.....	19
Figura 4 – Lavagem com acetona no extrator SOXHLET.....	22
Figura 5 – Reator horizontal tubular com as 3 barquinhas de porcelana contendo as amostras.....	23
Figura 6 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do carvão do bagaço de cana, ativado com ZnCl ₂	29
Figura 7 – Difratograma de raios X do carvão do caroço de açaí, ativado com KOH e sem ativação.....	29
Figura 8 – Difratograma de raios X do carvão ativado com ZnCl ₂	30
Figura 9 – Curva de TG e DTG do biocarvão do caroço de açaí ativado com KOH.....	31
Figura 10 – Curva de TG e DTG do biocarvão do caroço de açaí sem ativação.....	31
Figura 11 – Curva de TG e DTG do biocarvão de cana-de-açucar ativado com ZnCl ₂	32
Figura 12 – Espectro de infravermelho do biocarvão do caroço de açaí ativado com KOH e sem ativação.....	33
Figura 13 – Espectro de infravermelho do biocarvão de cana-de-açucar ativado com ZnCl ₂	34
Figura 14 – Gráfico para o ponto de carga zero dos biocarvões, ativado com KOH e sem ativação.....	35
Figura 15 – Gráfico para o ponto de carga zero do biocarvão de cana-de-açucar ativado com ZnCl ₂	35
Figura 16 – Gráfico de concentração versus o tempo na adsorção de ácido para-toluico, utilizando biocarvão ativado do caroço do açaí.....	37
Figura 17 – Cinéticas de adsorção de ácido p-toluico para duas diferentes concentrações iniciais.....	38

Figura 18 – Ajuste cinético de pseudo-primeira ordem na concentração inicial de ácido de 16,53 mg.L ⁻¹	39
Figura 19 – Ajuste cinético de pseudo-primeira ordem na concentração inicial de ácido de 3,88 mg.L ⁻¹	39
Figura 20 – Ajuste cinético de pseudo-segunda ordem na concentração inicial de ácido de 16,53 mg.L ⁻¹	41
Figura 21 – Ajuste cinético de pseudo-segunda ordem na concentração inicial de ácido de 3,88 mg.L ⁻¹	41
Figura 22 – Isoterma de adsorção do ácido para-toluico por biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar ativado com ZnCl ₂	42
Figura 23 – Modelo de isoterma de Langmuir para adsorção do ácido para-toluico.....	43
Figura 24 – Modelo de isoterma de Freundlich para adsorção do ácido para-toluico.....	44
Figura 25 – Isotermas de Langmuir, Freundlich e a determinada experimentalmente.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do ácido para-toluico.....	14
Tabela 2 – Resultados da caracterização textural para os carvões estudados.....	28
Tabela 3 – Parâmetros da cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem..	40
Tabela 4 – Parâmetros da cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem.	42
Tabela 5 – Parâmetros de adsorção do modelo de Langmuir.....	43
Tabela 6 – Parâmetros de adsorção do modelo de Freundlich.....	44

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
2.1	ÁCIDO PARA-TOLUICO.....	14
2.2	ADSORÇÃO.....	14
2.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	15
2.4	MODELOS CINÉTICOS LINEARES ADSORTIVOS.....	16
2.4.1	Modelo de pseudo-primeira ordem.....	17
2.4.2	Modelo de pseudo-segunda ordem.....	17
2.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	18
2.5.1	Isoterma de Langmuir.....	19
2.5.2	Isoterma de Freundlich.....	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1	ADSORVENTES.....	21
3.1.1	Biocarvão originado do caroço do açaí.....	21
3.1.1.1	Lavagem.....	21
3.1.1.2	Ativação com KOH.....	22
3.1.2	Biocarvão originado do bagaço de cana-de-açúcar.....	23
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES.....	23
3.2.1	Medida de adsorção e dessorção de N ₂	23
3.2.2	Difração de raios X (DRX).....	24
3.2.3	Análise termogravimétrica.....	24
3.2.4	Especroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FT-IR).....	25
3.2.5	Determinação do ponto de carga zero (PCZ).....	25
3.3	METODOLOGIA DA ADSORÇÃO.....	26
3.3.1	Cinética do biocarvão ativado do caroço de açaí.....	26
3.3.2	Cinética do biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar.....	26
3.3.3	Isotermas do biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar.....	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES.....	28
4.1.1	Caracterização textural.....	28

4.1.2 Análise de difração de raios-X.....	29
4.1.2.1 Biocarvão do caroço do açaí.....	29
4.1.2.2 Biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar.....	30
4.1.3 Termogravimetria.....	30
4.1.3.1 Biocarvão do caroço do açaí.....	30
4.1.3.2 Biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar.....	31
4.1.4 Grupos funcionais e ligações químicas.....	32
4.1.4.1 Biocarvão do caroço do açaí.....	32
4.1.4.2 Biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar.....	33
4.1.5 Ponto de carga zero (PCZ).....	34
4.1.5.1 Biocarvão do caroço do açaí.....	34
4.1.5.2 Biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar.....	35
4.2 RESULTADOS DA ADSORÇÃO.....	36
4.2.1 Biocarvão do caroço do açaí ativado com KOH.....	36
4.2.2 Biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar ativado com ZnCl₂.....	37
4.2.2.1 Cinética de adsorção.....	37
4.2.2.2 Cinética de pseudo-primeira ordem.....	38
4.2.2.3 Cinética de pseudo-segunda ordem.....	40
4.2.2.4 Isotermas de adsorção.....	42
5 CONCLUSÃO.....	46
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	47
REFERÊNCIAS.....	48
APÊNDICE A - DADOS DA CINÉTICA PARA AS DUAS CONCENTRAÇÕES ESTUDADAS.....	51

1 INTRODUÇÃO

Sustentabilidade e preservação do meio ambiente são temas que estão cada vez mais em pauta nos dias atuais, principalmente nos ambientes acadêmicos, visto que com o aumento da globalização e consequentemente da quantidade de industrias, é cada vez maior o investimento em meios mais eficientes, que possam trazer resultados significativos na remoção de compostos contaminantes provenientes de efluentes industriais.

Os efluentes contaminados provenientes das indústrias geram a contaminação dos recursos hídricos e do solo, e isso causa grande preocupação na população e nos órgãos de saneamento e fiscalização ambiental (RIES, 2019, p.6478). Devido ao aumento da preocupação nos últimos anos, criou-se no Brasil várias leis e resoluções visando o controle ambiental, uma delas é a criação da Resolução 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que tem como objetivo cuidar dos ecossistemas e seres vivos, estabelecendo parâmetros de lançamento de efluentes das indústrias nos corpos d'água (RIES, 2019, p.6479).

Uma indústria que merece uma atenção especial devido à alta geração de resíduos, são as indústrias petroquímicas, que se caso seus respectivos efluentes não forem adequadamente tratados, podem causar problemas graves de contaminação ao meio ambiente. Uma das alternativas para a resolução dos problemas relacionados aos efluentes petroquímico, é o reuso, pois os mesmos apresentam um alto potencial para ser reutilizado nos próprios processos produtivos (SANTOS; *et al*, 2021, p.76). Uma petroquímica bastante importante é a de produção do PET – Poli (tereftalato de etileno), onde utiliza como matéria prima os monômeros: ácido tereftálico ou etileno glicol (SILVA, 2012, p.11). E para se produzir ácido tereftálico é utilizado processos de oxidação do p-xileno (SILVA, 2012, p.11). Um subproduto gerado na produção do ácido tereftálico, é o ácido para-toluico, classificado como ácido aromático, é um intermediário no processo produtivo (KONG, 2012, p.46).

Existem vários tipos de processos de tratamento de efluentes, que são divididos em físicos, químicos e biológicos (ROCHA, 2018, p.19). Alguns exemplos de processos físicos são a filtração (gradeamento, peneiramento e processos com membranas), sedimentação (caixa de areia e decantadores) e flotação por ar dissolvido (ROCHA, 2018, p.19). Alguns exemplos de processo químico são a coagulação, floculação e a hidrólise, que pode ser ácida ou alcalina. (ROCHA, 2018,

p.20). Há também processos conhecidos como físico-químicos que combinam métodos físicos aos químicos, como exemplo temos o processo de adsorção, onde um sólido adsorve determinado poluentes (ROCHA, 2018, p.20). A adsorção é uma operação de separação de final de processo, para aqueles compostos de difícil remoção nos tratamentos convencionais e que estão em baixas concentrações.

Entre diversos adsorventes existentes atualmente, o biocarvão ativado tem sido bastante aplicado em processos adsortivos, devido a sua elevada área superficial, alto volume de poros, possuir baixo custo financeiro e geralmente tem grande afinidade por compostos orgânicos, como o ácido para-toluico (LUZ, 2012, p. 32). A produção de biocarvão ativado se dá basicamente de uma pirólise, seguida de uma etapa de ativação com um agente impregnante, que pode ser, por exemplo, hidróxido de potássio, cloreto de zinco ou ácido fosfórico.

O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de adsorção do ácido para-toluico, utilizando como adsorventes um biocarvão originado do caroço do açaí e ativado com hidróxido de potássio, e um biocarvão oriundo do bagaço de cana-de-açúcar, que foi utilizado na produção de etanol celulósico de segunda geração, e ativado com cloreto de zinco. Para tanto os seguintes objetivos específicos foram delineados:

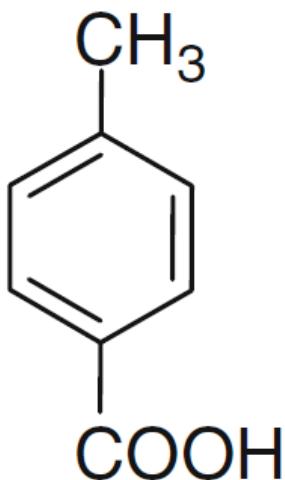
- Caracterizar o biocarvão do caroço do açaí, com e sem tratamento químico;
- Estudar a caracterização do biocarvão oriundo do bagaço de cana-de-açúcar e ativado com cloreto de zinco;
- Fazer estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção;
- Aplicar modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem;
- Fazer estudos relacionados as isotermas de adsorção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ÁCIDO PARA-TOLUICO

O ácido para-toluico é um composto orgânico pouco solúvel em água, tem fórmula química C₈H₈O₂, se apresenta na forma de sólido esbranquiçado e pode ser encontrado em efluentes petroquímicos. Sua estrutura química está representada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura química do ácido para-toluico.



Fonte: Xiao; et al (2009, p.156).

A Tabela 1, mostra algumas propriedades do ácido para-toluico.

Tabela 1 - Propriedades do ácido para-toluico.

Propriedades	Valores
Densidade	1,06 g.cm ⁻³
pKa (25°C)	4,22
Solubilidade em água (25°C)	340 mg.L ⁻¹
Volume Molecular	0,196 nm ³
Massa molar	136,15 g.mol ⁻¹

Fonte: Sigma-Aldrich (2021, p.2,6); ChemSpider (2022).

2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um método de separação, que utiliza sólidos como adsorventes para concentrar em suas superfícies substâncias contidas em líquidos ou gases. Quanto maior for a superfície externa do sólido, maior será a adsorção da substância. Na adsorção, que é uma operação de transferência de massa, o sólido que irá

adsorver a substância é chamado de adsorvente, e a substância que será adsorvida é chamada de adsorbato.

A adsorção pode ser classificada como adsorção física e adsorção química, onde cada tipo depende de forças envolvidas diferentes (CASTELLAN, 1995, p.462-463). Na adsorção física, também chamada de fisissorção, ocorre uma interação relativamente fraca entre a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente, geralmente associada às forças de Van der Waals. (NASCIMENTO; et al, 2014, p.14 e 15). Na adsorção química, também chamada de quimissorção, ocorre uma reação química entre as moléculas do adsorbato e a superfície do material adsorvente, fazendo com que a quimissorção seja muito mais forte que a fisissorção (CASTELLAN, 1995, p.463).

Existe algumas diferenças entre a quimissorção e a fisissorção, e uma delas é que, enquanto a adsorção física é inespecífica, a adsorção química é específica, com isso somente as moléculas capazes de se ligar ao sítio ativo podem ser adsorvidas, e não são todas as superfícies sólidas que têm sítios ativos com capacidade de adsorver as moléculas. (NASCIMENTO; et al, 2014, p.15). Uma outra diferença é que, a adsorção química é localizada, pois ocorre apenas nos sítios ativos, já a adsorção física é não localizada, pois ocorre sob toda a superfície do adsorvente. (NASCIMENTO et al, 2014, p.15).

Existe vários fatores e características, que influenciam o processo de adsorção, alguns exemplos são: natureza do adsorvente, do adsorbato e do solvente; área superficial, tamanho dos poros e grupos funcionais do adsorvente; a polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e da acidez ou basicidade do adsorbato; e a temperatura e o pH do meio. (NASCIMENTO; et al, 2014, p.16).

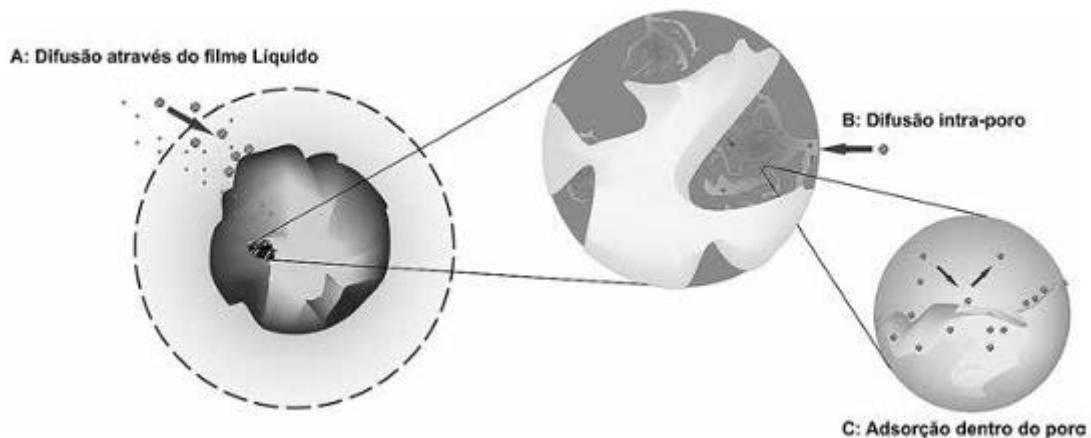
2.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A adsorção é interpretada utilizando o mecanismo difusional ou através de um tratamento cinético, ambos importantes para a compreensão do assunto. Com a cinética de adsorção é possível fazer a determinação da velocidade do processo e do tempo de equilíbrio de adsorção. (PAIVA, 2011, p.26). A cinética estuda a relação da taxa de remoção do adsorbato em função do tempo. Existem três etapas que norteiam a cinética de adsorção (NASCIMENTO; et al, 2014, p.51), são elas:

- A) Transferência de massa externa: que é a transferência de moléculas de adsorbato, contidas no fluido, para superfície externa da partícula adsorvente.
- B) Difusão no poro: é a difusão das moléculas de adsorbato, para dentro dos poros do adsorvente.
- C) Difusão na superfície: é à difusão das moléculas de adsorbato, que já estão dentro dos poros, para a superfície dos poros.

A Figura 2 mostra uma representação das etapas descritas acima.

Figura 2 - Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: Nascimento; *et al* (2014, p.52).

Para descrever e prever o processo de adsorção, desenvolveu-se modelos com parâmetros que pudessem determinar as condições de operação do processo de adsorção.

2.4 MODELOS CINÉTICOS LINEARES ADSORTIVOS

Existem diversos modelos cinéticos lineares que podem ser utilizados para descrever o processo de adsorção, mas os mais usados atualmente são os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (ROCHA et al., 2012 apud NASCIMENTO; *et al*, 2014, p.59).

Esses dois modelos assumem que a força motriz da adsorção é igual a diferença entre a capacidade de adsorção em qualquer tempo e a capacidade de adsorção no equilíbrio. Na equação de pseudo-primeira ordem a taxa de adsorção global é proporcional à força motriz, e na equação de pseudo-segunda ordem a taxa de adsorção global é proporcional ao quadrado da força motriz (PAIVA, 2011, p.27).

2.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A metodologia empregada por Lagergren (LAGERGREN, 1898, p.1-39), para formular a equação de pseudo-primeira ordem é baseada na capacidade dos sólidos. A Equação 1 representa esse modelo:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Sendo k_1 (h^{-1}): constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem, q_e (mg.g^{-1}): quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio, q_t (mg.g^{-1}): quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t .

Integrando a Equação 1 e aplicando as condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; e $q_t = q_e$, $t = t$, tem-se a Equação 2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2)$$

Ao plotar o gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , k_1 será a inclinação da reta.

2.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

A equação que descreve o modelo de pseudo-segunda ordem está descrita na Equação 3 (HO; MCKAY, 1999, p.174):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Sendo k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$): constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem, q_e (mg.g^{-1}): quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio, q_t (mg.g^{-1}): quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t .

Integrando a Equação 3 e aplicando as condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; e $q_t = q_e$, $t = t$, temos a Equação 4.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 \cdot t \quad (4)$$

Linearizando a Equação 4, obtém-se a Equação 5.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Através da Equação 5, plota-se o gráfico de (t / q_t) em função de t , e determina-se os valores de q_e e k_2 , através dos valores dos coeficientes angular e linear da respectiva reta.

2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

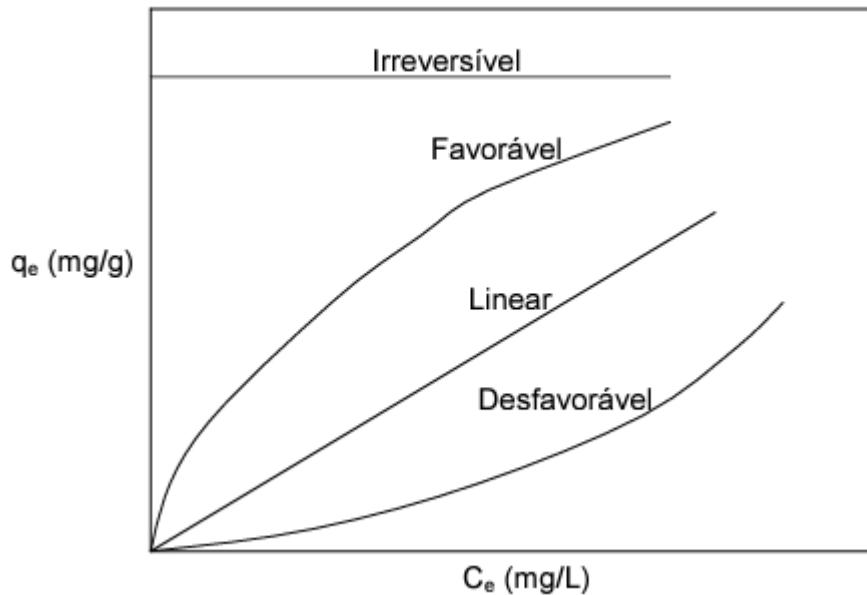
Para conhecer um processo de adsorção é necessário ter informações sobre os dados de equilíbrio, onde esses são obtidos das isotermas de adsorção. As isotermas servem para avaliar a capacidade de um adsorvente em adsorver uma substância. Logo, as isotermas nos ajudam a escolher qual o adsorvente mais adequado para uma determinada aplicação (PAIVA, 2011, p.19).

Para se determinar uma isoterma de adsorção, é preciso que uma massa fixa de adsorvente seja adicionada em várias soluções de mesmo volume, de modo que as soluções tenham concentrações iniciais diferentes e conhecidas. Após atingir o equilíbrio, tem-se a concentração final de adsorbato na solução (C_e , em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e , em massa ou mols de adsorbato, por massa de adsorvente). A isoterma é obtida plotando um gráfico de q_e em função de C_e . Para determinar o valor de q_e utiliza-se a Equação 6:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (6)$$

Sendo m : massa do adsorvente (g), q_e : capacidade de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_o : concentração inicial do adsorvato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e V : volume da solução (L). A isoterma pode ter várias formas, como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Tipos de isotermas.



Fonte: Alves (2007, p.15).

Existe algumas equações propostas de isotermas, onde as mais comuns são as equações de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir estima a capacidade máxima de adsorção do material e ambos os modelos descrevem o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO; et al, 2014, p.27).

2.5.1 Isoterma de Langmuir

Uma das equações mais utilizadas é a do modelo de Langmuir, descrita na Equação 7 (CECHINEL, 2013, p.47).

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (7)$$

Sendo q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}), q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), K_L : constante de Langmuir para o equilíbrio de adsorção (L.mg^{-1}) e C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

Linearizando a Equação 7, obtém-se a Equação 8.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (8)$$

Assim, pode-se determinar os valores de K_L e q_{max} através dos coeficientes linear e angular da reta obtida com a Equação 8.

Existe um parâmetro de equilíbrio (R_L), também chamado de fator de separação, que pode explicar as características da isoterma de Langmuir e avaliar sua forma. O parâmetro R_L está descrito na Equação 9 (CECHINEL, 2013, p.47).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L \cdot q_{max}} \quad (9)$$

Sendo $0 < R_L < 1$: isoterma do tipo favorável, $R_L > 1$: isoterma do tipo desfavorável e $R_L=1$: isoterma linear.

2.5.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico, e possui equação da forma como está representada na Equação 10 (adaptado de CASTELLAN, 1995, p.461).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (10)$$

Sendo q_e (mg.g⁻¹): quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio, C_e (mg.L⁻¹): concentração do adsorbato na solução no equilíbrio, $1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_F (L.g⁻¹) : constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

A constante relacionada à heterogeneidade da superfície ($1/n$), indica se a isoterma é favorável ou não, ou seja, quanto mais próximo de 1 for o valor da constante ($1/n$), mais favorável é o processo de adsorção (CECHINEL, 2013, p.48).

A Equação 11 mostra a linearização da Equação 10, com isso é possível obter os valores de K_F e $(1/n)$ através da reta gerada pelo gráfico de $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ADSORVENTES

3.1.1 Biocarvão originado do caroço do açaí

O biocarvão utilizado nos experimentos foi originado do caroço do açaí doado pelo Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Faculdade de Química da Universidade Federal do Pará.

A metodologia utilizada para obter o biocarvão foi a pirólise lenta do caroço de açaí (com 87% das partículas entre 0,42 e 1 mm), na escala de bancada (100 g da biomassa), com a temperatura de reação de 500°C, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, tempo de reação de 2 h e atmosfera de nitrogênio (10 mL.min⁻¹). A granulometria utilizada para realização dos experimentos de “Determinação do ponto de carga zero (PCZ)” e adsorção foi entre 150 um e 100 um, utilizando peneira de análise granulométrica com malha de 50 e 100 mesh.

3.1.1.1 Lavagem

O biocarvão seco, após o processo de carbonização (pirólise), passou por lavagem com acetona, no equipamento extrator SOXHLET (Figura 4), passando por um total de 10 refluxos que levou aproximadamente 1 hora, com o objetivo de retirar qualquer resíduo de bioóleo que tenha permanecido no biocarvão após o processo de pirólise.

Figura 4 - Lavagem com acetona no extrator SOXHLET.



Fonte: O autor (2022).

Em seguida o biocarvão foi seco em estufa em temperatura de 110 °C, por aproximadamente 12 horas.

3.1.1.2 Ativação com KOH

Para o processo de ativação química com hidróxido de potássio do biocarvão do caroço de açaí, foi feita uma adaptação da metodologia de Silva (2009, p.128-131). De início, uma amostra de carvão já lavada e seca foi misturada com uma solução de KOH na concentração de 3% em massa. A proporção de amostra de biocarvão e solução de KOH foi de 1:2 em massa. A mistura ficou sob agitação constante de 600 rpm em temperatura ambiente por 1 hora, sendo em seguida filtrada a vácuo. Posteriormente a amostra foi colocada em estufa na temperatura de 110 °C, por 12 horas. Em seguida a amostra passou por um tratamento térmico, utilizando um reator horizontal tubular, no qual foram introduzidas 3 cápsulas de porcelana com as amostras, como mostra a Figura 5. Foi utilizado um fluxo de argônio com vazão de 20 mL·min⁻¹. As amostras foram aquecidas até a temperatura de 500 °C, taxa de 5°C·min⁻¹, e resfriadas até temperatura ambiente, com tempo total de 2 horas. Em seguida, a amostra de biocarvão, foi levada para a estufa por 12 horas, e depois lavada a vácuo

com água destilada até reação neutra, para que os poros fossem desobstruídos. Em seguida o mesmo seguiu novamente para a estufa por 12 horas.

Figura 5 - Reator horizontal tubular com as 3 barquinhas de porcelana contendo as amostras



Fonte: O autor (2022).

3.1.2 Biocarvão originado do bagaço de cana-de-açúcar

O biocarvão utilizado nos experimentos foi cedido pelo Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LITPEG/UFPE). O mesmo é oriundo do bagaço de cana-de-açúcar da variedade de *Saccharum officinarum*, utilizado na produção de etanol celulósico de segunda geração. O bagaço de cana foi fornecido pela empresa GranBio (São Miguel dos Campos, Alagoas, Brasil), que foi obtido utilizando etapas de pré-tratamento ácido, neutralização, hidrólise enzimática e de uma fermentação, feitas pela própria empresa (SANTOS, 2017, p.76 - 77). A granulometria utilizada para realização dos experimentos de adsorção foi entre 150 um e 100 um, utilizando peneira de análise granulométrica com malha de 50 e 100 mesh.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES

3.2.1 Medida de adsorção e dessorção de N₂

A análise textural dos biocarvões foram feitas utilizando um Quantachrome Surface Área & Pore Size analyzer Nova 1000. A adsorção e dessorção foi feita utilizando nitrogênio com temperatura de 77 K. A área superficial específica dos biocarvões, foi calculada através da metodologia de BET, com pressão relativa entre 0,05-0,33. O laboratório utilizado nas análises dos biocarvões do caroço do açaí, foi o de microreatores aplicados à indústria química (μ RAIQ/UFPE), e o do biocarvão de cana-de-açucar foi o Laboratório de Processos Catalíticos (LPC/UFPE). A pressão relativa foi medida no intervalo de 0,050 - 0,998 para os biocarvões do caroço de açaí e entre 0,01 - 0,989 para o de cana-de-açucar.

3.2.2 Difração de raios X (DRX)

Para a análise do biocarvão do caroço do açaí, foi utilizado um difratômetro SmartLab SE da Rigaku do Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LITPEG/UFPE), com radiação de CuK α e comprimento de onda de 1,5406 nm. A tensão utilizada foi de 40 kV e corrente de 30 mA. A faixa de variação do ângulo 2 θ foi de 3 a 100° com incremento de 0,02° e velocidade de 2°/min.

Para o biocarvão do bagaço de cana-de-açucar ativado, foi utilizando um difratômetro de Raios-X BRUKER, modelo D8 ADVANCE. Utilizou uma fonte de radiação de Cu-K α com corrente de 30 mA e voltagem de 30 kV. A faixa coletada foi de 20 entre 5° a 80°, com passo de 0,05°, e 1,0s de passo no tempo (SANTOS, 2017, p.83).

3.2.3 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas dos biocarvões do caroço de açaí foram feitas utilizando uma termobalança STA 449 F3 Jupiter da Netzsch, do Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LITPEG/UFPE), com a temperatura variando de 25 a 950 °C utilizando fluxo de nitrogênio. A taxa de variação da temperatura foi de 10 °C.min $^{-1}$ na faixa de 25 a 105°C e 20 °C.min $^{-1}$ na faixa de 105 a 950 °C.

Para o biocarvão ativado do bagaço de cana-de-açucar, foi utilizado uma termobalança STA 6000 da Perkin Elmer. A temperatura variou de 30 °C a 900 °C, numa taxa de 5 °C.min $^{-1}$, em um fluxo de Nitrogênio com vazão de 20 mL.min $^{-1}$ (SANTOS, 2017, p.84).

3.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FT-IR)

As análises de grupos funcionais e ligações químicas dos biocarvões foram feitas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier utilizando a técnica de Reflectância Total Atenuada (ATR).

Para os biocarvões ativado e sem ativação do caroço de açaí, utilizou-se um espectrômetro da Perkin Elmer de modelo Spectrum 400 do Laboratório de combustíveis (LAC/LITPEG - UFPE), com configuração de 30 varreduras, na região de 4000 a 650 cm⁻¹.

Para o biocarvão ativado do bagaço de cana-de-açúcar, utilizou-se um espectrômetro de absorção no infravermelho BRUKER FT-IR Vertex 70. Com KBr como agente dispersante. A preparação das pastilhas foi com 0,7 mg de carvão ativado mais KBr, até a concentração de 1% em massa. Depois a mistura foi homogeneizada em um almomfariz, levada ao empastilhador e colocada a uma pressão de 8 ton.cm⁻². A região estabelecida foi de 4500 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ (SANTOS, 2017, p.84).

3.2.5 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O procedimento utilizado para se determinar o ponto de carga zero (PCZ) dos biocarvões, foi uma adaptação feita por Regalbuto e Robles (2004).

A metodologia para os biocarvões, ativado e sem ativação, do caroço de açaí consistiu em misturar aproximadamente 0,025 g do biocarvão em 25 mL de solução aquosa com pH ajustado, em erlenmeyer de 50 mL de capacidade. O pH inicial das soluções variou de 2 a 12 (os ajustes dos pH's das soluções foram feito utilizando um pHmetro de bancada e soluções de HNO₃ e KOH, nas concentrações de 0,1 M e 0,01 M para ambas as soluções), formando assim uma faixa de 11 pontos de pHs. Logo depois os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora TE-140 da TECNAL sob agitação constante de 120 rpm, permanecendo por 24 horas em temperatura ambiente. Após essa etapa, foi medido o pH final de todas as soluções, utilizando o mesmo pHmetro de bancada.

Para o biocarvão ativado do bagaço de cana-de-açúcar, foram preparadas várias soluções com 0,25 g do biocarvão mais 25 mL de água ultrapura, variando o pH inicial de 2 a 11 utilizando soluções de HCl e NaOH em concentrações de 0,1 mol.L⁻¹. As misturas ficaram sob agitação de 300 rpm durante 24 horas. Em seguida

as soluções foram filtradas, e com um pHmetro da marca Quimis de eletrodo de vidro, foi medido o pH final das soluções (SANTOS, 2017, p.85).

O ponto de carga zero dos biocarvões é tido como sendo o valor do pH que se manteve constante após se passado 24 horas, isto é, onde não ocorreu variação do pH final do inicial.

3.3 METODOLOGIA DA ADSORÇÃO

3.3.1 Cinética do biocarvão ativado do caroço de açaí

Em erlenmeyers de 125 mL, foi colocado em cada um, 25 mL de soluções de ácido para-toluico em concentração de $16,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e aproximadamente 0,05 g do biocarvão ativado, pesado em balança analítica. Os ensaios foram realizados em batelada, em temperatura ambiente e com agitação constante de 120 rpm, utilizando uma mesa agitadora TE 140 da TECNAL. Os tempos de ensaios foram de 1, 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 180 minutos. Após a finalização de cada ensaio, as soluções foram filtradas a vácuo em papel de filtração rápida. Em seguida as amostras dos filtrados foram analisadas por espectrofotometria de UV visível, utilizando um espectrofotômetro SP-2000UV da Spectrum.

3.3.2 Cinética do biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar

Em erlenmeyers de 125 mL, foi colocado em cada um, 50 mL de soluções de ácido para-toluico em duas concentrações distintas de $16,5$ e $3,9 \text{ mg.L}^{-1}$ e aproximadamente 0,1 g do biocarvão pesado em balança analítica. Os ensaios foram realizados em duplicata, em batelada, com temperatura ambiente e com agitação constante de 170 rpm, utilizando uma mesa agitadora TE 140 da TECNAL, com tempos de ensaios entre 1 minuto e 5 horas. Após a finalização de cada ensaio, as soluções foram filtradas a vácuo em papel de filtração rápida, com amostras dos filtrados analisadas por espectrofotometria de UV visível, utilizando um espectrofotômetro SP-2000UV da Spectrum.

3.3.3 Isotermas do biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar

Em erlenmeyers de 125 mL, foi colocado em cada um, 50 mL de soluções de ácido para-toluico em concentrações distintas variando entre $16,5$ e 1 mg.L^{-1} e

aproximadamente 0,1 g do biocarvão pesado em balança analítica. Os ensaios foram realizados em duplicata, em batelada, com temperatura ambiente e com agitação constante de 170 rpm, utilizando uma mesa agitadora TE 140 da TECNAL. Os ensaios ficaram sob agitação por 5 horas. Após a finalização de cada ensaio, as soluções foram filtradas a vácuo em papel de filtração rápida, com as amostras dos filtrados analisadas por espectrofotometria de UV visível, utilizando um espectrofotômetro SP-2000UV da Spectrum.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

4.1.1 Caracterização textural

O resultado da caracterização textural para os dois carvões, está apresentado na Tabela 2.

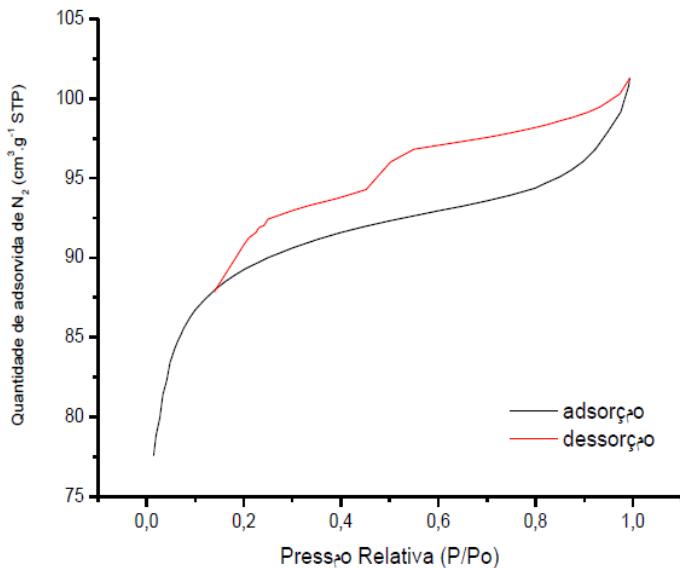
Tabela 2 - Resultados da caracterização textural para os carvões estudados.

	Caroço de Açaí	Bagaço de Cana	
	Carvão sem Ativação	Carvão Ativado (KOH)	Carvão Ativado (ZnCl ₂)
Área superficial BET (m ² .g ⁻¹)	0,000	0,207	341
Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	0,006	0,002	0,15
Diâmetro médio dos poros BJH (nm)	3,115	3,145	17,9

Fonte: O autor (2022).

O biocarvão do caroço de açaí, com e sem ativação apresentou resultados não favoráveis para aplicações em adsorção, pois se mostrou com características texturais nulas ou próximas de zero. Era esperado que a ativação com hidróxido de potássio trouxesse uma degradação na estrutura do carvão, mas não ocorreu aumento significativo nas características texturais do carvão. A ativação do biocarvão do bagaço da cana-de-açucar com cloreto de zinco, acarretou uma degradação da estrutura do carvão, gerando aumento significativo nas características adsorptivas do material. A Figura 6 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do carvão do bagaço de cana ativado.

Figura 6 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do carvão do bagaço de cana, ativado com ZnCl₂.



Fonte: Santos (2017, p.97).

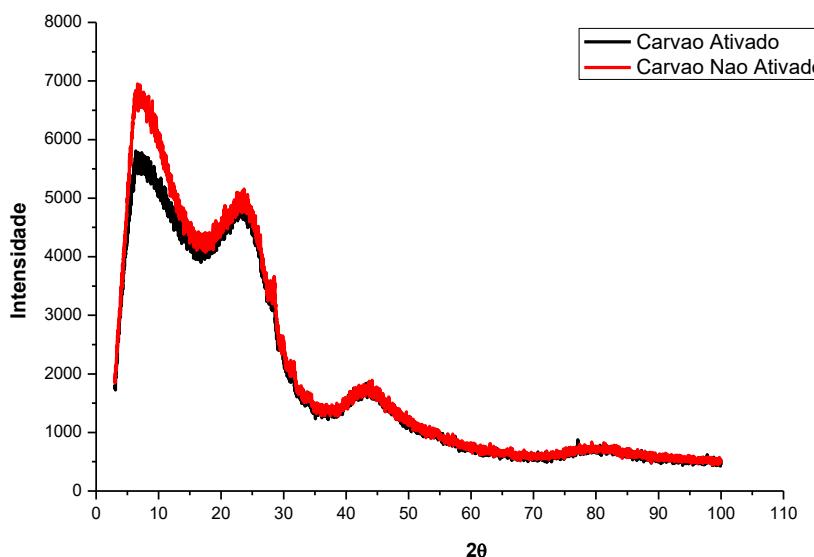
Observa-se uma isoterma do tipo IV, característica de carvões mesoporosos.

4.1.2 Análise de difração de raios-X

4.1.2.1 Biocarvão do caroço do açaí

O resultado de difração de raios-X do carvão do caroço de açaí, ativado com KOH e sem ativação, está apresentado na Figuras 7.

Figura 7 - Difratograma de raios X do carvão do caroço de açaí, ativado com KOH e sem ativação.



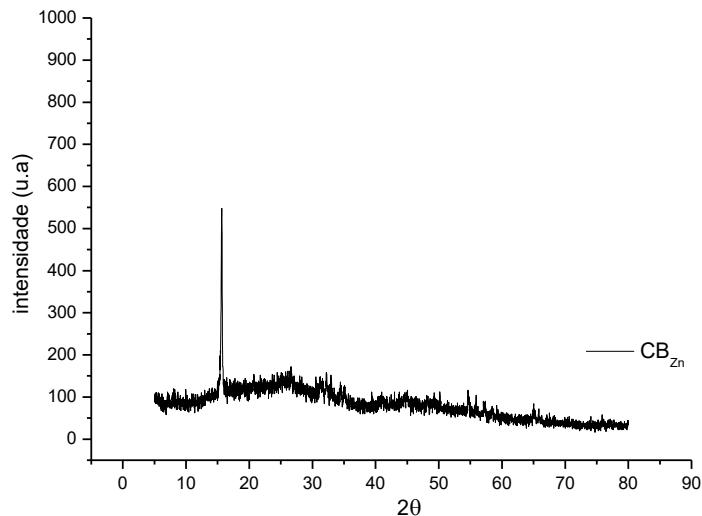
Fonte: O autor (2022).

A semelhança entre os difratogramas indica que a ativação não alterou significativamente a estrutura cristalina do biocarvão. Os difratogramas não apresentam picos definidos, indicando que os carvões são amorfos.

4.1.2.2 Biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar

O resultado de difração de raios-X do carvão do bagaço de cana-de-açúcar ativado, está apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Difratograma de raios X do carvão ativado com $ZnCl_2$.



Fonte: Santos (2017, p.98).

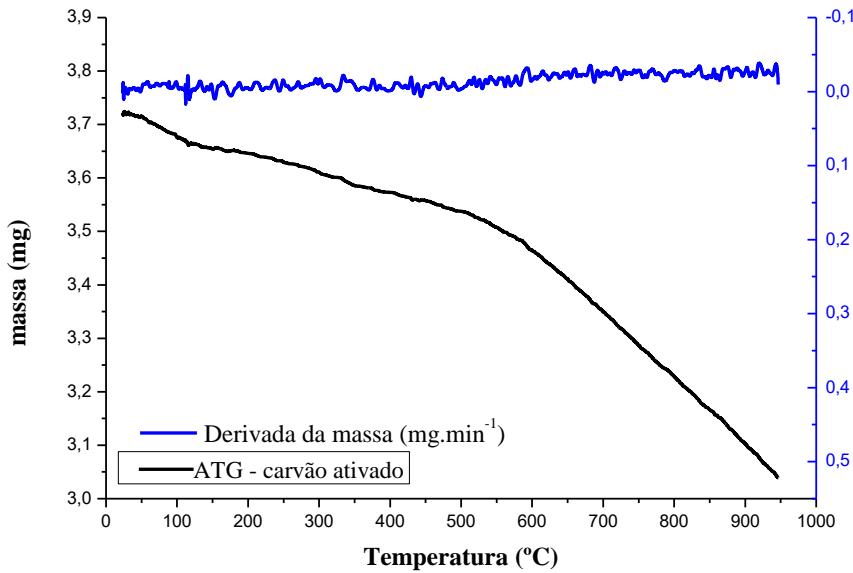
O difratograma acima não apresenta a linha de base perfeitamente horizontal, indicando que o carvão é um pouco amorfo. Há também a presença de um pico definido em aproximadamente $2\theta = 17^\circ$, devido à estrutura do grafite hexagonal (JCPDS 75-1621).

4.1.3 Termogravimetria

4.1.3.1 Biocarvão do caroço do açaí

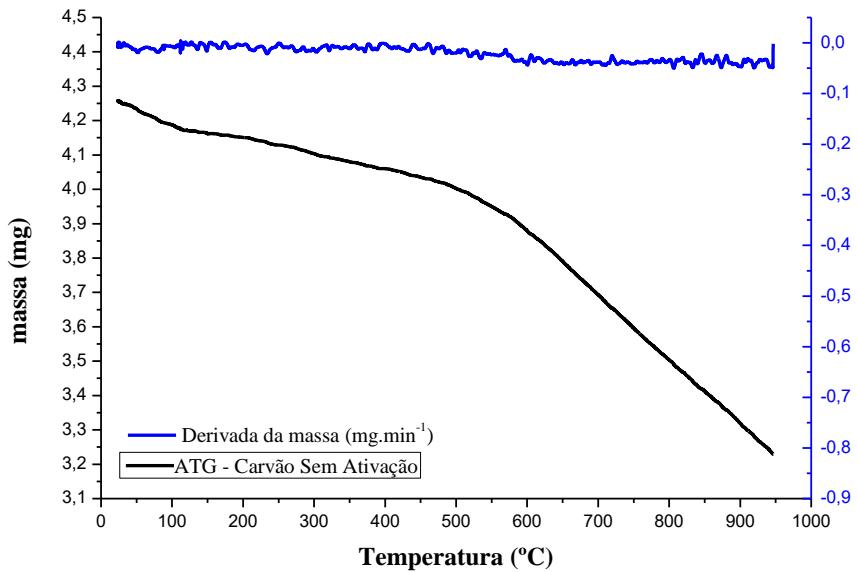
Nas Figuras 9 e 10 são apresentadas as curvas termogravimétricas (TG) e sua derivada (DTG) dos carvões ativado com KOH e sem ativação.

Figura 9 - Curva de TG e DTG do biocarvão do caroço de açaí ativado com KOH.



Fonte: O autor (2022).

Figura 10 - Curva de TG e DTG do biocarvão do caroço de açaí sem ativação.



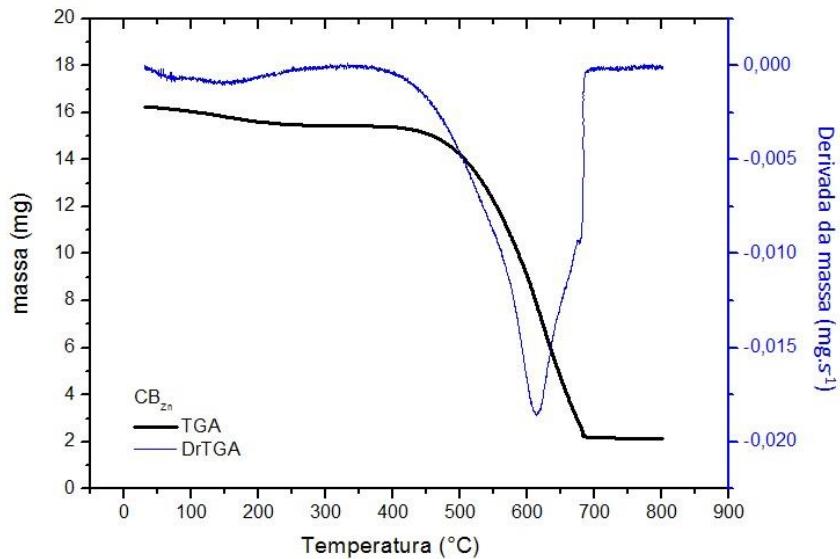
Fonte: O autor (2022).

A semelhança entre as curvas dos dois carvões, indica que a ativação com KOH não alterou significativamente o perfil de degradação do biocarvão.

4.1.3.2 Biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar

A Figura 11 apresenta a curva de TG e DTG do carvão ativado com cloreto de zinco.

Figura 11 - Curva de TG e DTG do biocarvão de cana-de-açucar ativado com $ZnCl_2$.



Fonte: Santos (2017, p.99).

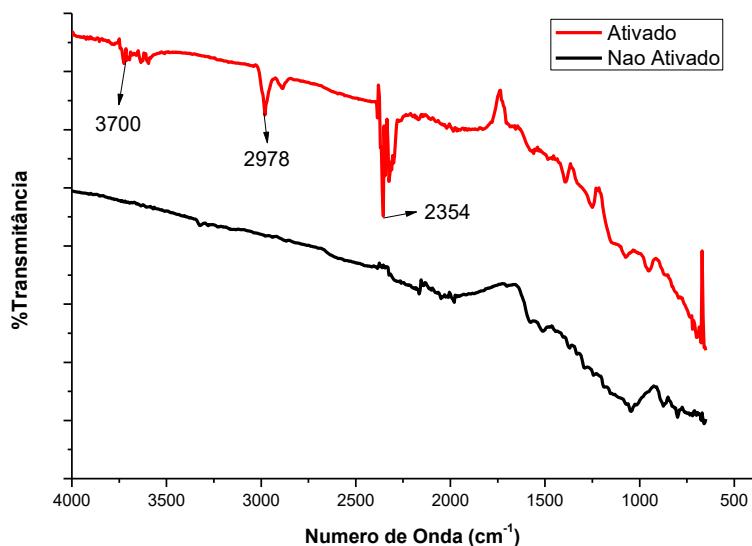
Nota-se uma baixa perda de massa do início até a temperatura em torno dos 100°C, indicando pouca massa de água contida na amostra. A segunda perda de massa ocorre na faixa de aproximadamente 480°C e 680°C.

4.1.4 Grupos funcionais e ligações químicas

4.1.4.1 Biocarvão do caroço do açaí

Os espectros FT-IR para as amostras de biocarvões oriundos do caroço de açaí, com e sem ativação química, estão representados na Figura 12.

Figura 12 - Espectro de infravermelho do biocarvão do caroço de açaí ativado com KOH e sem ativação.



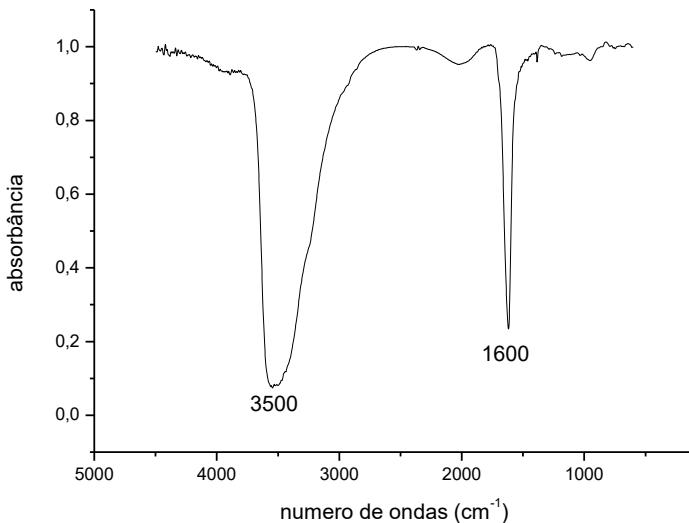
Fonte: O autor (2022).

Os espectros acima, de ambos os carvões, apresentam algumas diferenças entre si, com destaque para as bandas apresentadas no espectro do carvão ativado, em aproximadamente 3700 cm^{-1} , 2978 cm^{-1} e 2354 cm^{-1} . As bandas em torno do número de onda 3700 cm^{-1} , corresponde ao estiramento da ligação O-H do grupo hidroxila, indicando a presença de água no carvão ativado. (LEITE, 2008, p.11). As bandas em torno de 2978 cm^{-1} , referem-se aos estiramentos da ligação C-H alifático. (LEITE, 2008, p.11). As bandas próximas ao número de onda 2354 cm^{-1} no carvão ativado, referem-se aos estiramentos da ligação C≡N. (LEITE, 2008, p.11). O surgimento dessas bandas no biocarvão ativado, indicam que a ativação surtiu efeito em relação as ligações químicas do biocarvão.

4.1.4.2 Biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar

A Figura 13 apresenta o espectro na região do infravermelho do biocarvão ativado com cloreto de zinco.

Figura 13 - Espectro de infravermelho do biocarvão de cana-de-açúcar ativado com $ZnCl_2$.



Fonte: Adaptado de Santos (2017, p.100).

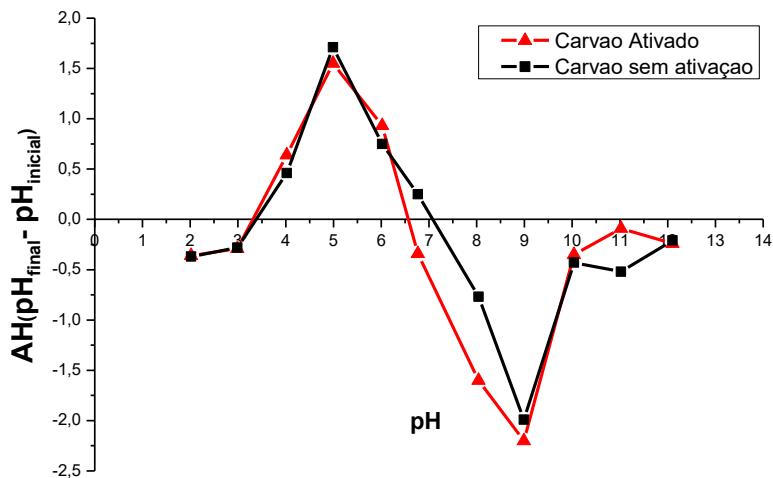
A banda em torno do número de onda 3500 cm^{-1} , corresponde ao estiramento da ligação O-H do grupo hidroxila, que pode ser atribuída a presença de água no biocarvão (LEITE, 2008, p.11). A banda em torno de 1600 cm^{-1} é atribuída ao grupo carbonila ($C=O$) em grupos ácido carboxílico (-COOH).

4.1.5 Ponto de carga zero (PCZ)

4.1.5.1 Biocarvão do caroço do açaí

Os resultados do ponto de carga zero para o biocarvão ativado com hidróxido de potássio e sem ativação, está apresentado na Figura 14.

Figura 14 - Gráfico para o ponto de carga zero dos biocarvões, ativado com KOH e sem ativação.



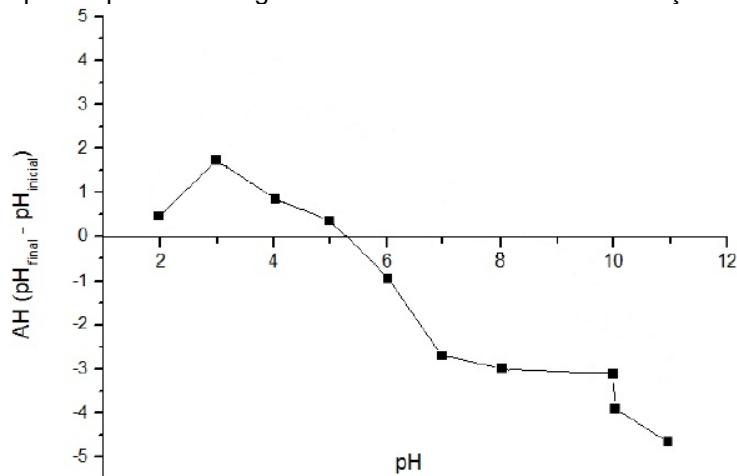
Fonte: Autor (2022).

Os valores dos pontos de carga zero foram aproximadamente 6,5 e 7,0, para o biocarvão ativado e sem ativação, respectivamente. A obtenção desses valores mostrou que a ativação com KOH fez pouca modificação nas cargas superficiais do biocarvão. Aproximadamente ambos os carvões apresentam neutralidade nas cargas superficiais resultantes.

4.1.5.2 Biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar

O resultado do ponto de carga zero do biocarvão ativado com cloreto de zinco está apresentado na Figura 15.

Figura 15 - Gráfico para o ponto de carga zero do biocarvão de cana-de-açúcar ativado com ZnCl₂.



Fonte: Adaptado de Santos (2017, p.102).

O valor do ponto de carga zero foi de aproximadamente 5,2. A obtenção desse valor, mostrou que o carvão apresenta características ácidas, e através desse resultado estudou-se a influência do pH nos testes de adsorção.

4.2 RESULTADOS DA ADSORÇÃO

Todas as soluções de ácido para-toluico tiveram um pH variando em entre 4,5 e 5,0, e o ponto de carga zero dos biocarvões foi de 5,2, 6,5 e 7,0, com isso as soluções tiveram um pH menor do que o ponto de carga zero de todos os biocarvões utilizados, e assim favorecendo a atração do ânion para a superfície dos biocarvões.

A curva analítica do ácido para-toluico no espectrofotômetro, teve como resultado a Equação 12, com $R^2=0,9979$.

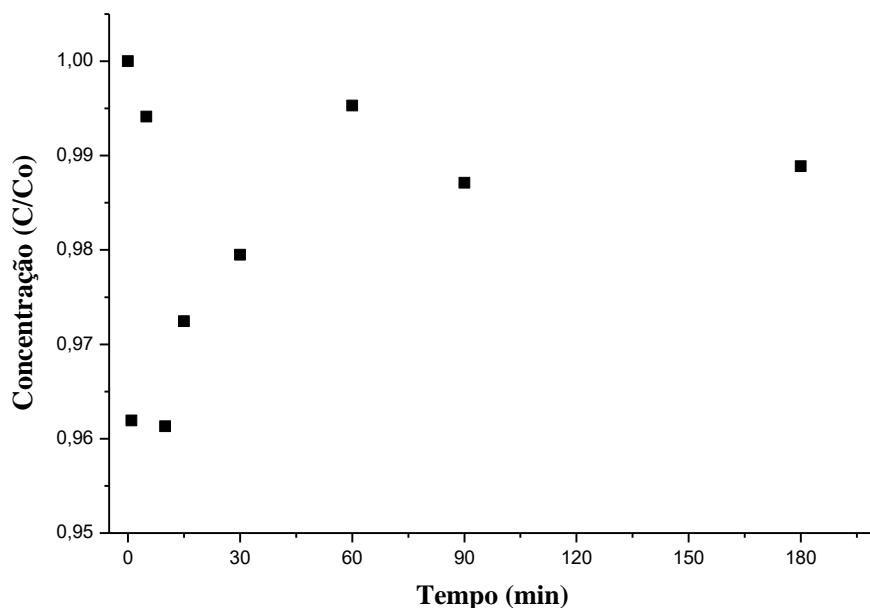
$$A = 0,1019 \cdot C + 0,0235 \quad (12)$$

Sendo A: absorbância e C ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$): concentração.

4.2.1 Biocarvão do caroço do açaí ativado com KOH

A Figura 16 apresenta o gráfico da concentração de ácido para-toluico na solução em função do tempo, utilizando como adsorvente o biocarvão oriundo do caroço de açaí ativado com KOH e uma concentração inicial de ácido de $16,75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Figura 16 - Gráfico de concentração versus o tempo na adsorção de ácido para-toluico, utilizando biocarvão ativado do caroço do açaí.



Fonte: O autor (2022)

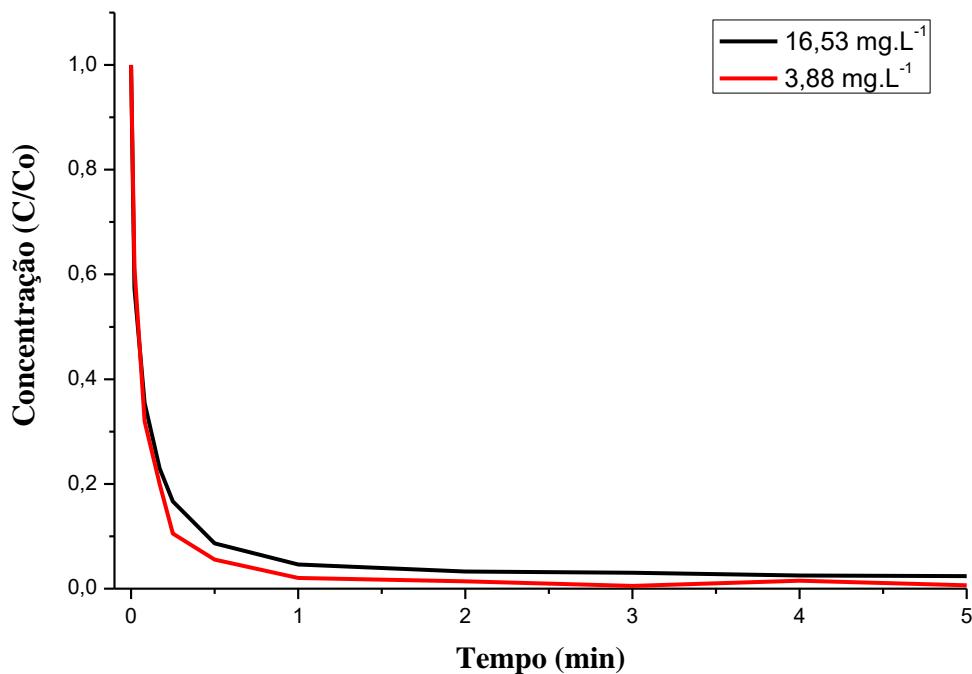
Conforme apresentado no gráfico da Figura 16, o biocarvão oriundo do caroço do açaí não apresentou resultados satisfatórios para adsorção do ácido p-toluico, tendo ao final de 3 horas adsorvido uma quantidade de 1,11% do ácido contido em solução. Esses resultados já eram esperados, conforme mostraram os resultados da caracterização.

4.2.2 Biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar ativado com $ZnCl_2$

4.2.2.1 Cinética de adsorção

A Figura 17 apresenta o gráfico da concentração de ácido p-toluico na solução em função do tempo, utilizando como adsorvente o biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar ativado com $ZnCl_2$. Foram utilizadas duas concentrações iniciais de ácido, $16,53\text{ mg.L}^{-1}$ e $3,88\text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 17 - Cinéticas de adsorção de ácido p-tolúico para duas diferentes concentrações iniciais.



Fonte: O autor (2022).

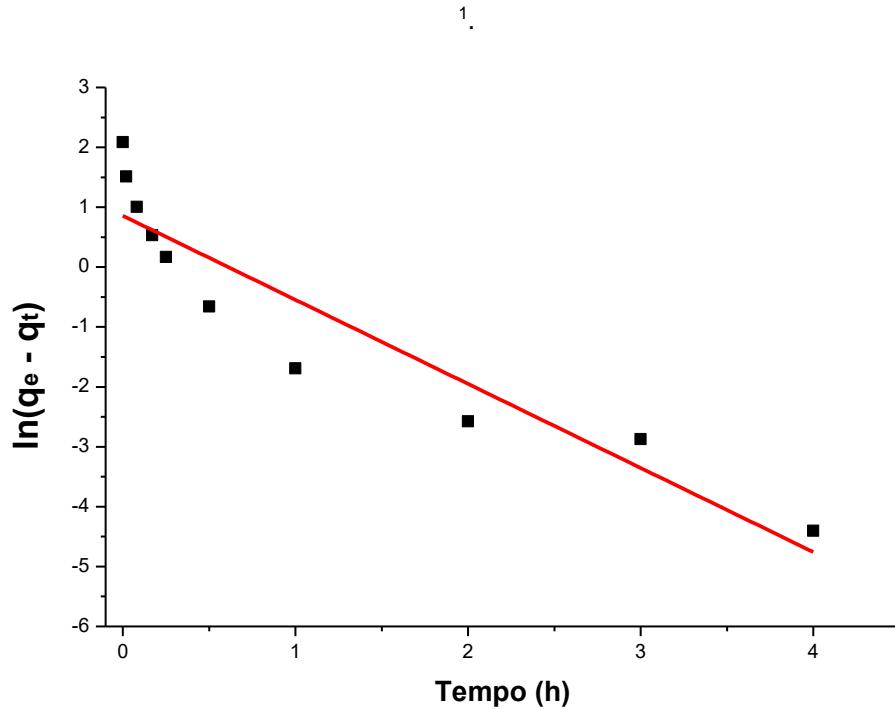
Conforme é apresentado na Figura 17, é possível notar que em aproximadamente 1 hora o sistema atingiu o equilíbrio. Aproximadamente 80% de ácido foi adsorvido na concentração inicial de $16,53 \text{ mg.L}^{-1}$ nos primeiros 30 minutos, e cerca de 90% na concentração inicial de $3,88 \text{ mg.L}^{-1}$, no mesmo tempo. No intervalo entre 1 e 5 horas, é observado uma baixa variação na concentração de ácido, demonstrando o início do equilíbrio na adsorção.

As concentrações de ácido em solução quando o sistema atingiu o equilíbrio, para as concentrações iniciais de $16,53$ e $3,88 \text{ mg.L}^{-1}$ foram de $0,52$ e $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente (Apêndice A). Observa-se também que a concentração de ácido na solução diminui muito rápido nos primeiros minutos de reação, demonstrando que o processo possui uma alta velocidade de adsorção inicial.

4.2.2.2 Cinética de pseudo-primeira ordem

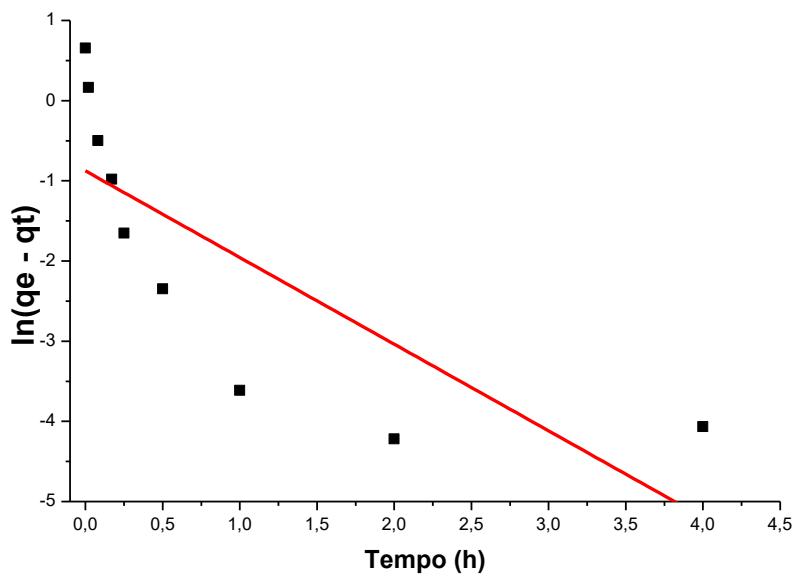
A cinética de pseudo-primeira ordem foi verificada para as duas concentrações estudadas, e com isso foram obtidos os seus respectivos parâmetros utilizando a Equação 2. As Figuras 18 e 19 apresentam os ajustes da cinética de pseudo-primeira ordem para as concentrações iniciais de $16,53$ e $3,88 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 18 - Ajuste cinético de pseudo-primeira ordem na concentração inicial de ácido de 16,53 mg.L⁻¹.



Fonte: O autor (2022).

Figura 19 - Ajuste cinético de pseudo-primeira ordem na concentração inicial de ácido de 3,88 mg.L⁻¹.



Fonte: O autor (2022).

Observa-se que as cinéticas de pseudo-primeira ordem não apresentam um comportamento linear, para ambas as concentrações, com isso seus respectivos

coeficientes de correlação linear são baixos. A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros referentes a cinética de pseudo-primeira ordem.

Tabela 3 - Parâmetros da cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem.

Conc. Inicial ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_{\text{exp}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_1 (\text{h}^{-1})$	$q_{1^{\text{a}}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
16,53	8,067	1,404	2,3573	0,8649
3,88	1,928	1,0807	0,4164	0,5636

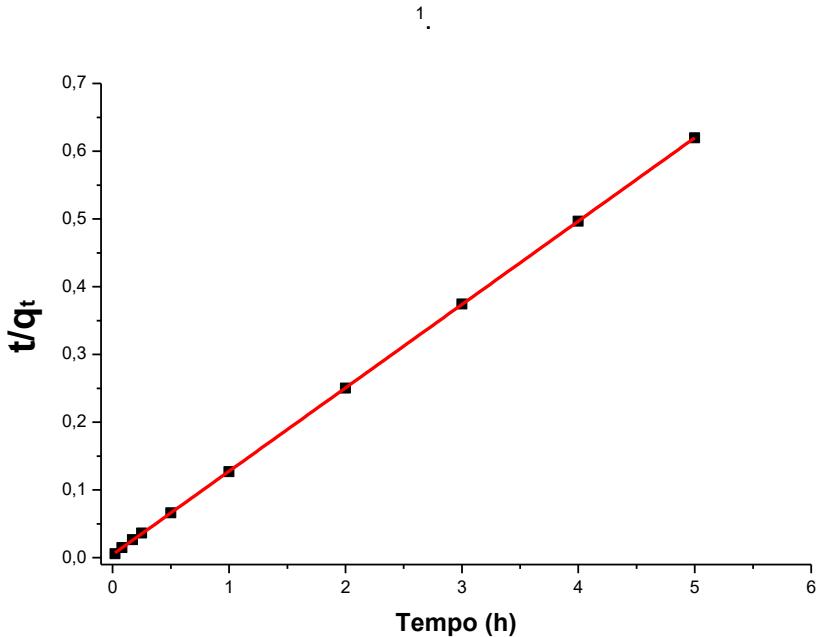
Fonte: O autor (2022)

Através da Tabela 3, pode-se notar que os valores de $q_{1^{\text{a}}}$ estão bastantes diferentes dos valores de q_{exp} obtidos experimentalmente, para ambas as concentrações. Levando isso em consideração e também o fato dos valores de R^2 terem dado baixos, podemos dizer que a adsorção do ácido para-toluico em biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar ativado com ZnCl_2 , não segue a cinética de pseudo-primeira ordem, nessas condições aplicadas.

4.2.2.3 Cinética de pseudo-segunda ordem

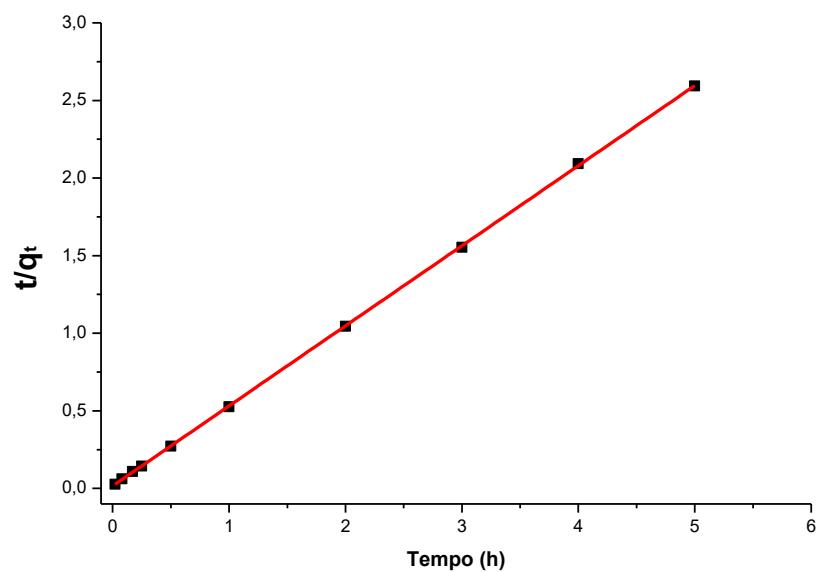
A cinética de pseudo-segunda ordem foi verificada para as duas concentrações estudadas, e com isso foi obtido os seus respectivos parâmetros utilizando a Equação 5. As Figuras 20 e 21 apresentam os ajustes da cinética de pseudo-segunda ordem para as concentrações iniciais de $16,53$ e $3,88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 20 - Ajuste cinético de pseudo-segunda ordem na concentração inicial de ácido de 16,53 mg.L⁻¹.



Fonte: O autor (2022).

Figura 21 - Ajuste cinético de pseudo-segunda ordem na concentração inicial de ácido de 3,88 mg.L⁻¹.



Fonte: O autor (2022).

Analisando as Figuras 20 e 21, observa-se que a cinética de pseudo-segunda ordem apresentou bons resultados referentes aos coeficientes de correlação linear, em ambas as concentrações os valores de R^2 são iguais a 0,999. A Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros referentes a cinética de pseudo-segunda ordem.

Tabela 4 - Parâmetros da cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem.

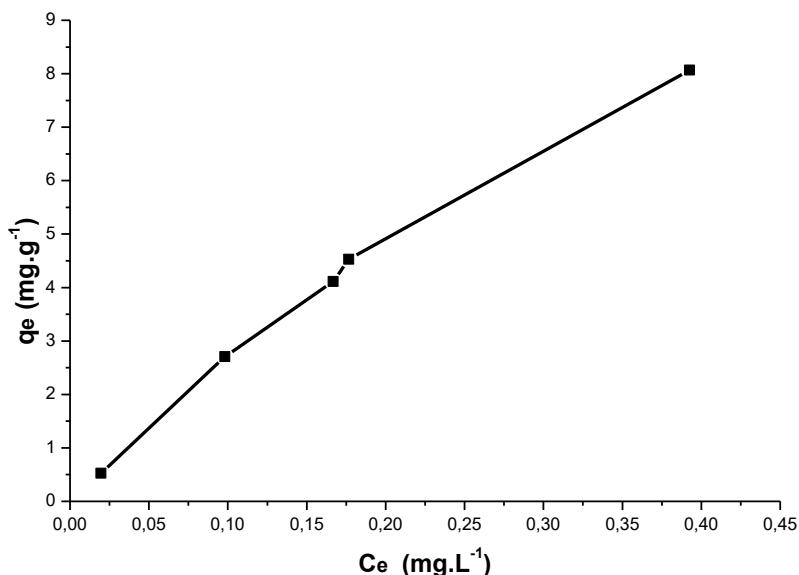
Conc. Inicial ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$q_{\text{exp}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_2 (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	$q_{2^{\text{a}}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
16,53	8,067	3,219	8,130	0,999
3,88	1,928	16,745	1,938	0,999

Fonte: O autor (2022).

Em relação aos valores do modelo de pseudo-primeira ordem, os valores de $q_{2^{\text{a}}}$ do modelo de pseudo-segunda ordem são bastante próximos do valor de q_{exp} , em ambas as concentrações. Esses resultados indicam que a adsorção de ácido p-toluico em biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar ativado com ZnCl_2 , segue a cinética de pseudo-segunda ordem, nessas condições aplicadas.

4.2.2.4 Isotermas de adsorção

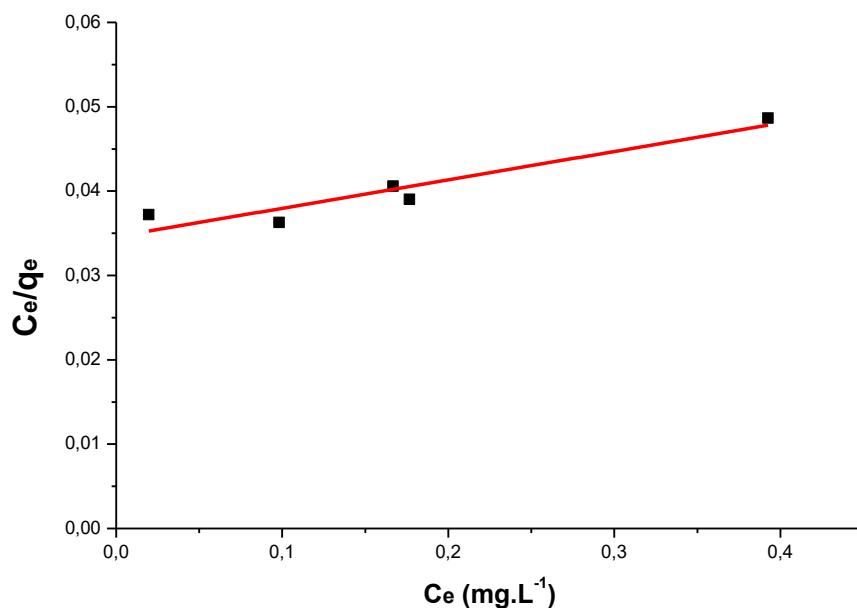
A Figura 22 apresenta a isoterma de adsorção de ácido p-toluico por biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar ativado com ZnCl_2 . Com a isoterma pode-se observar a relação entre as quantidades de ácido adsorvido no equilíbrio em função da concentração do ácido em solução no equilíbrio.

Figura 22 - Isoterma de adsorção do ácido para-toluico por biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar ativado com ZnCl_2 .

Fonte: O autor (2022).

Devido ao ácido para-toluico ser insolúvel em água, foi utilizado concentrações iniciais baixas do mesmo, consequentemente foi trabalhado com as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich apenas na região linear, ou seja, antes de chegar na saturação. Para a determinação dos parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, fez-se a linearização dos dados da forma como está descrita pelas Equações 8 e 11. A Figura 23 apresenta a reta obtida com a linearização no modelo de Langmuir.

Figura 23 - Modelo de isoterma de Langmuir para adsorção do ácido para-toluico.



Fonte: O autor (2022).

O valor do parâmetro de equilíbrio R_L , que relaciona as características da isoterma, foi calculado de acordo com a Equação 9. A Tabela 5 apresenta os valores dos parâmetros de adsorção do modelo de Langmuir.

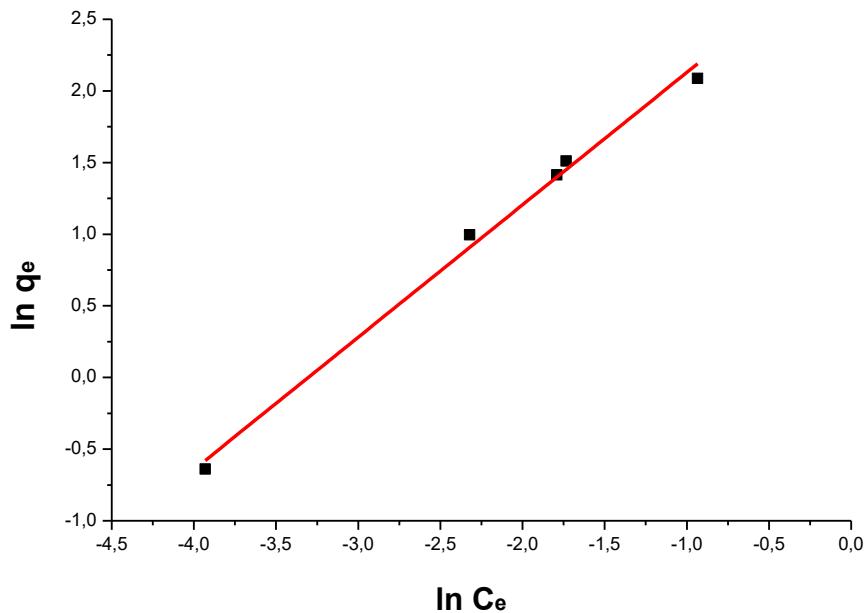
Tabela 5 - Parâmetros de adsorção do modelo de Langmuir.

Parâmetro	Valor
$q_{\max} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	29,67
$K_L \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	0,9741
R_L	0,03344
R^2	0,8680

Fonte: O autor (2022).

O valor estimado da capacidade máxima de adsorção é de 29,67 mg de ácido por grama de carvão. A Figura 24 apresenta a reta obtida com a linearização no modelo Freundlich.

Figura 24 - Modelo de isoterma de Freundlich para adsorção do ácido para-toluico.



Fonte: O autor (2022).

A Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros de adsorção do modelo de Freundlich.

Tabela 6 - Parâmetros de adsorção do modelo de Freundlich.

Parâmetro	Valor
K_F (L.g ⁻¹)	21,18
1/n	0,924
R^2	0,9921

Fonte: O autor (2022).

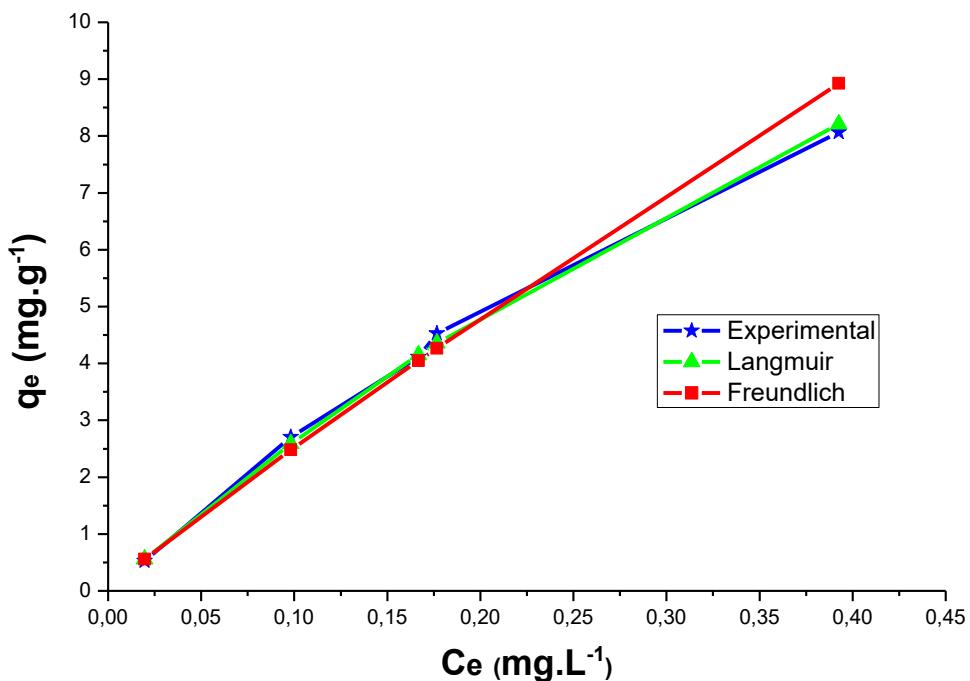
Podemos ver que o modelo de Freundlich apresentou um coeficiente de correlação linear maior do que o modelo de Langmuir, isso significa que os dados experimentais se ajustaram melhor no modelo de Freundlich.

Ao calcular o parâmetro de equilíbrio de Langmuir (R_L) obtemos o valor igual a 0,03344, entre 0 e 1, mostrando que a isoterma é do tipo favorável. O parâmetro relacionado a heterogeneidade da superfície (1/n), para a isoterma de Freundlich,

obteve valor de 0,924, indicando que a isoterma também é favorável, pois está próximo de 1.

Utilizando as Equações 7 e 10 mais os valores obtidos experimentalmente, obtém-se as isotermas dos modelos de Langmuir e de Freundlich, que estão apresentadas na Figura 25 juntamente com a isoterma obtida experimentalmente.

Figura 25 - Isotermas de Langmuir, Freundlich e a determinada experimentalmente.



Fonte: O autor (2022).

Observa-se uma nítida a semelhança entre as três isotermas da Figura 25. Mesmo que a isoterma de Langmuir tenha uma ótima aproximação com os dados experimentais, o modelo de Freundlich tem um ajuste melhor por apresentar um coeficiente de correlação linear maior.

5 CONCLUSÃO

Os dados experimentais mostraram que a metodologia utilizada para modificar quimicamente o biocarvão do caroço de açaí utilizando hidróxido de potássio, não resultou em aumento significativo nas características adsorptivas do biocarvão. Com isso os resultados mostraram que a adsorção do ácido para-toluico nesse carvão foi praticamente nula, levando em consideração erros experimentais e dos equipamentos. O principal motivo da não adsorção, foi devido área superficial e volume de poros nulo do respectivo carvão.

O biocarvão oriundo do bagaço de cana-de-açúcar ativado com cloreto de zinco apresentou boas características adsorptivas, tendo 80% de ácido adsorvido na concentração inicial de $16,53 \text{ mg.L}^{-1}$ nos primeiros 30 minutos, e cerca de 90% na concentração inicial de $3,88 \text{ mg.L}^{-1}$, no mesmo tempo. Dentre os dois modelos cinéticos estudados, o de pseudo-segunda ordem foi o que obteve os melhores coeficientes de correlação linear nas concentrações estudadas, com valores iguais a 0,999. A cinética mostrou também que o biocavão apresenta uma alta velocidade de adsorção inicial. Os dois modelos de isotermas de adsorção, Langmuir e Freundlich, se ajustaram bem aos dados experimentais, com isso ambos podem descreverem o equilíbrio de adsorção do ácido para-toluico por biocarvão ativado, oriundo do bagaço de cana-de-açúcar. Porém, o modelo de Freundlich apresentou coeficiente de correlação linear maior, logo descreve melhor o equilíbrio de adsorção. Com todas essas informações, pode-se concluir que o biocarvão do caroço de açaí ativado com hidróxido de potássio não é eficiente em adsorver ácido p-toluico, diferentemente do biocarvão oriundo do bagaço de cana-de-açúcar ativado com cloreto de potássio, que apresentou boa eficiência na adsorção.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma das possíveis modificações que podem ser feitas em trabalhos futuros com relação ao biocarvão do caroço de açaí, é alterar a metodologia utilizada na ativação, como por exemplo, aumentar a temperatura e o fluxo de nitrogênio.

Outra sugestão é realizar experimentos de dessorção de ácido para-toluico que foi adsorvido pelo biocarvão oriundo da cana-de-açucar.

Estudar a adsorção em diferentes temperaturas e variando a quantidade de massa do biocarvão oriundo da cana-de-açucar.

REFERÊNCIAS

- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado.** 2007. 35f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.
- CASTELLAN, Gilbert. **Fundamentos de físico-química.** 1.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1995. 552p.
- CECHINEL, Maria Alice Prado. **Aplicação de processo adsortivo na remoção de chumbo de efluentes petroquímicos sintéticos.** 2013. 47f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- CHEMSPIDER, Search and share chemistry. **Royal Society of chemistry.** 2022. Disponível em: http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7190.html?rid=9f6b9a88-a064-4d21-b10d-d5633e1a2383&page_num=0. Acesso em: 15 nov. 2022.
- FRAGA, Adriano do Couto. **Valorização de matérias primas residuais: geração de adsorventes e catalisadores.** 2013. 117f. Dissertação (Mestrado Profissional), Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2013.
- HO, Y.S.; McKay G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, Kowloon, v.25, p.171–193, 1999.
- KONG, Qingran; CHENG, Youwei; BAO, Xiuxiu; WANG, Lijun; LI, Xi. Solubility and partition coefficient of p-toluic acid in p-xylene and water. **Fluid Phase Equilibria**, Zhejiang, v.340, p.46-51, dezembro 2012.
- LAGERGREN, S. **Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe,** Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, v. 24, p. 1-39, 1898.
- LEITE, Joana Gonçalves. **Aplicação das técnicas de espectroscopia FT-IR e de micro espectroscopia confocal raman à preservação do património.** 2008. 38f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2008.
- LUZ, Adriana Dervanoski. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos.** 2012. 97f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2012.
- NASCIMENTO, Ronaldo F. et al. **Adsorção:** aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256p.
- PAIVA, Tarsila Maíra Nogueira de. **Remoção de corante têxtil ácido por adsorção utilizando conchas de amêijoas.** 2011. 50f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2011.

PESSÔA, T. S. et al. Açaí waste benefiting by gasification process and its employment in the treatment of synthetic and raw textile wastewater. **Journal of Cleaner Production**, Brasil, v.240, p.1-12, Agosto 2019.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM)**. University of Illinois: Chicago, 2004.

RIES, L. A. S.; Silveira, J. H. Remoção de Cr(VI) por adsorção empregando carvão ativado comercial e carvão vegetal produzido a partir da casca de arroz. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.5, n.6, p.6477-6494, junho 2019.

ROCHA, Antônio Carlos de Lima. **Principais processos de tratamento de efluentes da produção de antibióticos e seu potencial reúso na indústria farmacêutica**. 2018. 48f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2018.

ROCHA, O. R. S. et al. **Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R**. Química Nova, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

SANTOS, Andréia B. et al. Reúso industrial de efluentes petroquímicos: um estudo de caso da ultrafiltração e osmose reversa. **6º Simpósio Sobre Sistemas Sustentáveis, ANAIS Tratamento De Água E Efluentes**, Toledo – PR, v.2, p.76-91, 2021.

SANTOS, Elenir Souza. Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. **Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer**, Goiânia, v.9, n.17, p.3413-3432, dezembro 2013.

SANTOS, Jean Héliton Lopes dos. **Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a geração de isossorbida a partir da celulose**. 2017. 87f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2017.

SANTOS, Patrícia M. et al. Utilização da microspectroscopia infravermelha (*FT-IR*) para teste de algoritmos estatísticos na diferenciação dos micro-organismos *Candida albicans*, *Candida dubliniensis* e *Candida parapsilosis*. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v.28, n.4, p.398-409, dezembro 2012.

SIGMA-ALDRICH. Ficha de informação de segurança de produto químico. Versão 6.3. 2021. Disponível em:
<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/sds/aldrich/t36803>. Acesso em: 15 nov. 2022.

SILVA, Camilla Thomaz. **Avaliação de metodologia de obtenção do ácido tereftálico via reciclagem química do pet**. 2012. 55f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

SILVA, Janice. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos.** 2009. 101f. Tese (Doutorado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2012.

SING, K. S. W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n.4, p.603-619, 1985.

TEIXEIRA, Josoé da Luz. **Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir da casca de coco verde.** 2020. 44f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2020.

XIAO, Y.; *et al.* Aerobic oxidation of p-toluic acid to terephthalic acid over T(p-Cl)PPMnCl/Co(OAc)₂ under moderate conditions. **Springer Science + Business Media**, Hunan, v.134, p.155-161, novembro 2009.

APÊNDICE A – DADOS DA CINÉTICA PARA AS DUAS CONCENTRAÇÕES ESTUDADAS

16,53 mg.L⁻¹						
Tempo (h)	Concentração (mg.L⁻¹)	C/Co	q (mg.g⁻¹)	qe - qt	ln(qe - qt)	t/qt
0	16,53	1,000	0,000	8,067	2,087748455	-
0,02	9,47	0,573	3,526	4,541	1,513195011	0,005673
0,08	5,86	0,355	5,334	2,733	1,005426119	0,014999
0,17	3,80	0,230	6,364	1,703	0,532185659	0,026712
0,25	2,76	0,167	6,884	1,183	0,167657813	0,036315
0,5	1,43	0,086	7,549	0,518	-0,658428168	0,066233
1	0,76	0,046	7,883	0,184	-1,692798188	0,12686
2	0,54	0,033	7,991	0,076	-2,576299097	0,250292
3	0,51	0,031	8,010	0,056	-2,874792085	0,374518
4	0,42	0,025	8,054	0,012	-4,400848389	0,496619
5	0,39	0,024	8,067	0,000	-	0,61983

3,88 mg.L⁻¹						
Tempo (h)	Concentração (mg.L⁻¹)	C/Co	q (mg.g⁻¹)	qe - qt	ln(qe - qt)	t/qt
0	3,88	1,000	0,000	1,928	0,656670491	-
0,02	2,38	0,613	0,751	1,178	0,163499803	0,026641
0,08	1,24	0,320	1,320	0,608	-0,496857555	0,06061
0,17	0,78	0,200	1,553	0,375	-0,97984838	0,109466
0,25	0,41	0,105	1,737	0,191	-1,653577475	0,143927
0,5	0,22	0,056	1,833	0,096	-2,346724655	0,272825
1	0,08	0,020	1,901	0,027	-3,612391029	0,525935
2	0,05	0,014	1,914	0,015	-4,218526832	1,045128
3	0,02	0,005	1,931	-0,002	-	1,553748
4	0,06	0,015	1,911	0,017	-4,064376152	2,09294
5	0,02	0,006	1,928	0,000	-	2,592875