



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

RICARDO LUCAS GOMES PIMENTEL

**ADSORÇÃO DE CROMO VI UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO DO
MESOCARPO DO COCO VERDE**

JOÃO PESSOA - PB

2018

RICARDO LUCAS GOMES PIMENTEL

**ADSORÇÃO DE CROMO VI UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO DO
MESOCARPO DO COCO VERDE**

Trabalho Final de Curso apresentado à Coordenação do
Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da
Paraíba como requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira

JOÃO PESSOA - PB.

2018

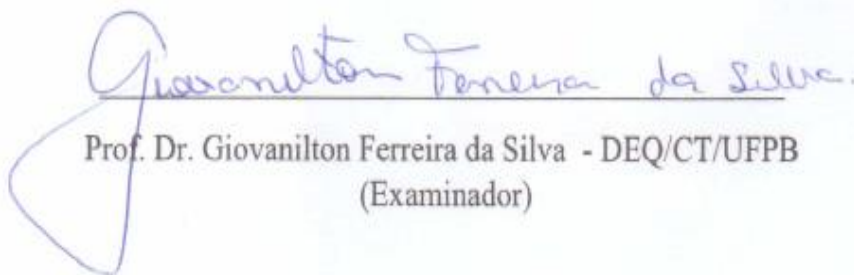
RICARDO LUCAS GOMES PIMENTEL

**ADSORÇÃO DE CROMO VI UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO DO
MESOCARPO DO COCO VERDE**

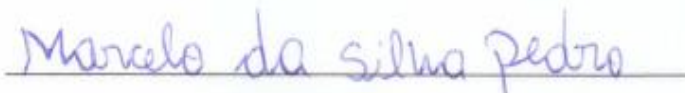
Trabalho Final de Curso apresentado à Coordenação do
Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da
Paraíba como requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.



Prof. Dr. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira - DEQ/CT/UFPB
(Orientador)



Prof. Dr. Giovanilton Ferreira da Silva - DEQ/CT/UFPB
(Examinador)



Engenheiro Marcelo da Silva Pedro - DEQ/CT/UFPB
(Examinador)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P644a Pimentel, Ricardo Lucas Gomes.

ADSORÇÃO DE CROMO VI UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO DO MESOCARPO DO COCO VERDE / Ricardo Lucas
Gomes Pimentel. - João Pessoa, 2018.

46 f. : il.

Orientação: Andrea Lopes de Oliveira Ferreira Ferreira.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Adsorção, carvão ativado, cromo. I. Ferreira, Andrea
Lopes de Oliveira Ferreira. II. Título.

UFPB/BC

RESUMO

Rejeitos industriais contendo metais pesados são sempre um grande problema devido aos perigos à saúde humana e também ao meio ambiente. Um exemplo desses metais é o Cromo (Cr), muito encontrado em vários tipos de indústrias e que se apresenta no ambiente na forma de Cromo III e Cromo VI. Quando em concentrações maiores a $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ torna-se perigoso para a saúde pública devido às suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas. Uma alternativa para a remoção desse contaminante é a adsorção utilizando o carvão ativado produzido com a fibra do coco da baía (*coco nucífera*). Este trabalho mostra os resultados da adsorção de cromo VI por carvão ativado como adsorvente de soluções diluídas. Os estudos referentes a produção do carvão ativados mostraram que o melhor carvão produzido apresentou área superficial BET de $871,45 \text{ m}^2/\text{g}$ e que o mesmo foi predominantemente microporoso. Para a adsorção do Cromo utilizou-se o melhor carvão produzido como adsorvente e se analisou a influência do pH da solução, visto que o pH influencia nas propriedades da superfície do carvão ativado e nas diferentes formas iônicas as quais a solução de cromo pode se apresentar. Para uma solução de 50 mg/L de Cromo observou-se que para pH's mais ácidos a remoção atingiu até 97,44%. Para obtenção da isoterma de adsorção os ensaios foram feitos com o pH no qual se obteve a maior remoção. A curva obtida mostra que a adsorção de cromo pelo carvão ativado é favorável e o modelo que melhor se adequou a curva foi o modelo de Langmuir.

Palavras-chave: cromo, carvão ativado, adsorção.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do processo de ativação física com H ₂ O ($C + H_2O > CO + H_2$).	13
Figura 2. Tipos de poro quanto a forma: (A) aberto, (F) Fechado, (G) Gaiola e (T) de transporte	13
Figura 3. Tipos de isoterma de acordo com a IUPAC	14
Figura 4. Isotermas de adsorção. Fonte: adaptado de Moreira 2018.	18
Figura 5. Partes do coco nucifera	20
Figura 6. Fluxograma de produção de carvão ativado.....	20
Figura 7. Balança de determinação da umidade	21
Figura 8. Fibra do coco após secagem ao sol	21
Figura 9. Termobalança TA Instruments.....	22
Figura 10. Gráfico de uma sobreposição das curvas da análise termogravimétrica (TG) e da derivada primeira da curva termogravimétrica. (DTG).....	23
Figura 11. Forno de produção de carvão ativado.	24
Figura 12. Caldeira acoplada ao forno.....	24
Figura 13. Microporosímetro Micromeritics, modelo ASAP 2020.....	26
Figura 14. UVmini-1240 Shimadzu. Aparelho utilizado para determinação das absorbâncias.....	27
Figura 15. Incubadora SHAKER SL 221	28
Figura 16. Curvas TG e DTG de uma amostra de Mesocarpo com rampa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e fluxo de 50 mL.min ⁻¹ de N ₂ (99,997%).....	30
Figura 17. Curvas TG e DTG de uma amostra de Mesocarpo com rampa de aquecimento de 5°C . min ⁻¹ e fluxo de 50 mL.min ⁻¹ de N ₂ (99,997%).....	30
Figura 18. Isoterma de adsorção e dessorção do CAF1 com programação de 700°C/ 10°C.min ⁻¹ / 50min.....	32

Figura 19. Isoterma de adsorção e dessorção do CAF2 com programação de 700°C/ 10°C.min-1/ 30min.....	32
Figura 20. Isoterma de adsorção e dessorção do CAF3 com programação de 800°C/ 10°C.min-1/ 35min.....	33
Figura 21. Isoterma de adsorção e dessorção do CAF4 com programação de 900°C/ 10°C.min-1/ 40min.....	33
Figura 22. Isoterma de adsorção e dessorção do CAF5 com programação de 800°C/ 10°C.min-1/ 30min.....	34
Figura 23. Curva de calibração.....	36
Figura 24. Efeito do pH na remoção percentual de Cromo.....	38
Figura 25. Isoterma ajustada ao modelo de Freundlich	40
Figura 26. Isoterma ajustada ao modelo de Langmuir.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros do coco verde in natura antes e após os dias de secagem.	29
Tabela 2.Eventos observados nas três diferentes faixas de temperaturas distinguidas durante a análise termogravimétrica.....	31
Tabela 3.Parâmetros de qualificação do carvão ativado.....	35
Tabela 4. Variação da concentração no tempo para diferentes pH's.	37
Tabela 5. Valores obtidos de concentração de equilíbrio e capacidade de remoção.....	39
Tabela 6. Parâmetros obtidos nos ajustes das isotermas	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	11
2.1 Objetivo geral	11
2.2 Objetivos específicos.....	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 Carvão ativado	12
3.2 Cromo e toxicidade.....	15
3.3 Adsorção.....	16
3.3.1 Isotermas de adsorção.....	17
3.3.2 Isoterma de Langmuir	18
3.3.3 Isoterma de Freundlinch	19
4. METODOLOGIA.....	20
4.1 Produção do carvão ativado.....	20
4.2 Determinação espectofotométrica do Cromo VI.....	26
4.3 Estudo do efeito do pH na adsorção.....	27
4.4 Isotermas de adsorção	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
5.1 Caracterização da biomassa e do Carvão ativado.....	29
5.2 Curva de calibração.....	36
5.3 Estudo do pH na eficiência da adsorção	37
5.4 Isotermas de adsorção	38
6. CONCLUSÕES	42
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

1. INTRODUÇÃO

A região Nordeste é a líder nacional em produção de coco verde (coco da baía ou *Cocus Nucífera*) devido às condições climáticas favoráveis nas zonas litorâneas. Nessa Região concentram-se 83,2% da área colhida de coco do Brasil e 76,7% de sua produção (IBGE 2017). O que gera consequentemente uma grande produção de resíduos de biomassa visto que a principal finalidade é a produção da água de coco e óleo de coco. A sua fibra (mesocarpo) é usada para vários fins, tais como produção de tecidos para tapetes, toalhas, cordas, adubo orgânico a fim de aproveitar e diminuir seu descarte.

Uma outra alternativa e um dos efetivos usos dos resíduos de biomassa proveniente da agricultura é a produção de carvão ativado por conversão termo-química. O carvão ativado é um material de área superficial e porosidade altas, o que o faz um bom adsorvente. Muitas revisões neste assunto são realizadas, com aplicações em remoção de metais pesados, compostos orgânicos e corantes (CRINI, 2006)

Rejeitos industriais contendo metais pesados são sempre um grande problema devido aos perigos à saúde humana e também ao meio ambiente. Um exemplo desses metais é o cromo (Cr), muito encontrado em indústrias de fabricação de ligas metálicas, galvanoplastia, produção de aço inoxidável, tratamento de madeira, e processamento de couro cru (curtume).

Para o tratamento de cromo VI, bem como o de diversos outros metais pesados podem-se citar vários métodos, tais como oxidação ou redução, tratamento eletroquímico, precipitação, filtração.

A adsorção é um método alternativo de tratamento utilizado para a remoção de metais tóxicos de efluentes industriais. Nesse fenômeno, é chamado de adsorvente o material sobre o qual ocorre a adsorção, e de adsorbato a substância adsorvida (SOUZA, et. al, 2012).

Este trabalho propõe o estudo da produção de carvão ativado produzido através da fibra do coco verde e sua utilização na adsorção física de cromo, processo no qual através de forças mecânicas as moléculas aderem à superfície do adsorvente.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Adsorção de Cromo em carvão ativado produzido a partir do mesocarpo de coco verde.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir carvão ativado e caracterizar sua área superficial;
- Adsorção de cromo em banho finito;
- Estudar a influência do pH na adsorção de cromo VI com o carvão ativado produzido e
- Analisar o ajuste dos dados experimentais a modelos clássicos de equilíbrio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um material poroso no qual principal característica é a grande área superficial e grande volume de poros. Comercialmente os carvões apresentam-se na forma granulada e pulverizada e sua escolha depende do tipo de aplicação. É utilizado como purificador de substâncias, sua função é a retirada de impurezas indesejadas. (LOPES, 2014).

Por apresentar uma elevada área superficial e volume de poros, o carvão ativado possui uma boa capacidade adsortiva, podendo ser utilizado para purificar, filtrar, descolorir ou modificar a concentração de vários materiais líquidos ou gasosos o que o faz um material de grande interesse econômico em diversas indústrias, como: farmacêutica, química, mineração e no tratamento de água. (ROCHA, 2006).

A produção do CA possui duas etapas principais:

A carbonização (pirólise) que consiste no aquecimento da matéria prima em meio inerte a temperaturas maiores que 500 °C, onde se elimina os componentes voláteis e há a degradação da celulose, hemicelulose e lignina;

A segunda etapa consiste na ativação, que pode ser química ou física, a primeira consiste em impregnar o precursor com um agente químico desidratante que podem ser por exemplo H_3PO_4 , H_2SO_4 , $ZnCl_2$ e hidróxidos de metais alcalinos (GONÇALVES, 2008). Na ativação física, os agentes ativadores são ar, vapor de água ou gás carbônico são injetados no material à temperatura de 800 a 1000 °C ocorrendo reações entre os agentes ativadores e o material carbonizado. Assim, gases hidrogênio e monóxido de carbono são gerados e a estrutura porosa é formada (LOPES, 2014) como mostra a Figura 1.

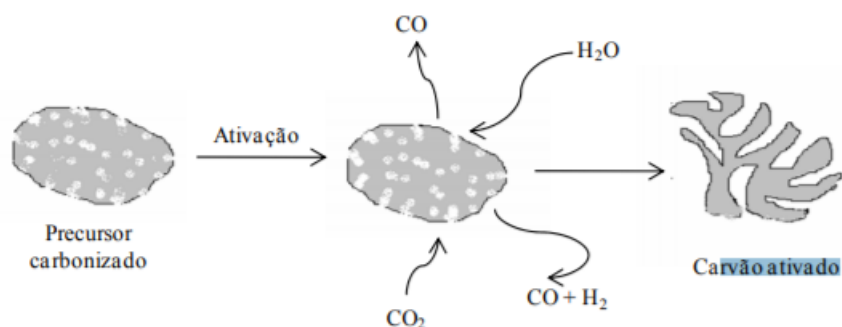


Figura 1. Esquema do processo de ativação física com H₂O ($C + H_2O > CO + H_2$). Fonte: GONÇALVES, 2008.

Como citado anteriormente, a característica mais importante do carvão ativado é a sua porosidade. Baseado nisso a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) estabeleceu uma classificação para os carvões ativados quanto a forma e o tamanho dos seus poros (IUPAC, 1982).

Quanto a sua forma, os poros podem ser abertos, fechados, gaiola ou de transporte. Os poros abertos tem contato com a superfície externa. Os fechados são isolados. Os de transporte são os que permitem o fluxo de certo fluído através do carvão, estes podem apresentar braços que são chamados de gaiola.(GONÇALVES, 2008).

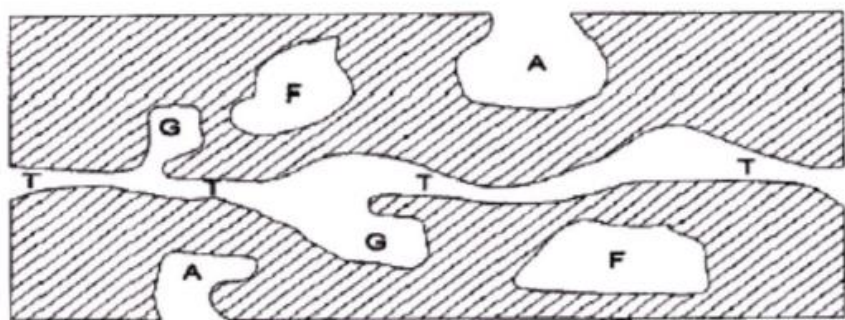


Figura 2. Tipos de poro quanto a forma: (A) aberto, (F) Fechado, (G) Gaiola e (T) de transporte. Fonte: GREGG, S. J.e SING, K. S. W., 1982

Quanto ao tamanho dos poros, eles podem ser:

- Microporos, poros menores que 2 nm;

- Mesoporosos, poros entra 2 a 50 nm;
- Macroporoso, poros maiores que 50 nm.

As isotermas envolvem a quantidade de gás adsorvido, num adsorvente (sólido) medido como uma função da pressão parcial de equilíbrio, P , à temperatura constante. A pressão, P , é relacionada preferencialmente à P_0 , a pressão de vapor de saturação do adsorbato. A quantidade de gás adsorvido é expressa como seu volume nas condições padrões de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm) enquanto a pressão é expressa como uma pressão relativa, P/P_0 , que é a pressão do gás, P , dividido pela pressão de vapor do adsorbato, P_0 . As medidas são feitas a temperaturas nas quais o gás, à pressão atmosférica, está no estado líquido, sendo que para o nitrogênio esta temperatura é 77K. (AMGARTEN, 2006).

De acordo com a IUPAC, há 6 tipos de isotermas:

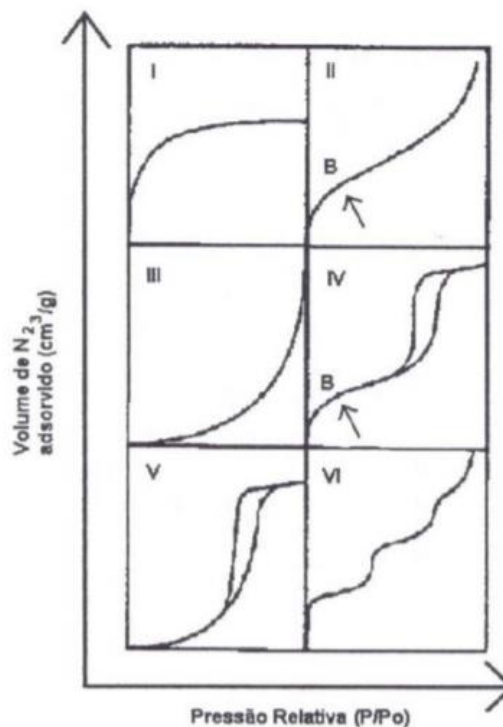


Figura 3. Tipos de isoterma de acordo com a IUPAC. Fonte: IUPAC, 1982.

A isoterma tipo I é caracterizada por uma rápida adsorção a pressões baixas seguida de uma região plana, ocorre em materiais microporosos que tem superfícies externas pequenas. A

isoterma do tipo II é característica de materiais não porosos ou macroporosos, o ponto de inflexão indica a completa formação da monocamada e o início da formação da multicamada. A tipo III origina-se sob condições nas quais as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do adsorbente. As isotermas tipo IV e V apresentam um laço de histerese que aparecem quando as curvas de adsorção e desorção não coincidem e são típicas de materiais mesoporosos, com preenchimento em multicamadas, os quais apresentam desorção numa pressão menor do que a respectiva adsorção. Por fim, a isoterma tipo VI apresenta uma adsorção multicamada passo a passo em um substrato não poroso onde a nitidez dos passos depende do sistema e da temperatura. (REIS, 2013)

3.2 Cromo e toxicidade

A produção de compostos de cromo pela indústria química no mundo é da ordem de 107 toneladas por ano, sendo 60 a 70% usado na fabricação de ligas metálicas e estruturas de construção civil devido, principalmente, às propriedades mecânicas, como dureza e resistência ao atrito, e às propriedades químicas, como resistência à corrosão e ao desgaste. Dentre as inúmeras aplicações industriais para destacam-se a galvanoplastia, soldagens, produção de ligas ferro-cromo, curtume, bijuterias, produção de cromatos, dicromatos, pigmentos e vernizes, além das indústrias eletrônica, metalúrgica, automobilística, refino do petróleo, polpa e papel, têxtil, química orgânica e fertilizantes. (BERTAGNOLLI, 2013).

Muitos metais são essenciais na natureza quando presentes em pequenas concentrações, porém quando presente em concentrações maiores que indicadas tornam-se contaminantes ambientais. Como exemplo, cita-se o cromo (Cr), que é encontrado nas formas trivalente Cr (III) e hexavalente Cr (VI), sendo considerado um metal essencial (quando trivalente); porém, em altas concentrações, pode ser prejudicial à vida humana, da fauna e da flora. Com isso, a resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)

estabeleceu a concentração máxima desse metal em água doce como sendo de 0,05 mg.L⁻¹. (COSTA, MENDONÇA, JÚNIOR, 2017).

O Cromo existe nos estados trivalente, Cr(III), e hexavalente, Cr(VI), e exibe diferentes propriedades químicas que estão relacionadas ao seu estado de oxidação. Enquanto o cromo trivalente é um micronutriente essencial, o Cr(VI) é considerado perigoso para a saúde pública devido às suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas. Em solução aquosa, Cr(VI) existe principalmente nas formas de cromato (CrO₄²⁻), dicromato (Cr₂O₇²⁻) e cromato de hidrogênio (HCrO₄⁻). Em soluções básicas ocorre a predominância da espécie CrO₄²⁻ e em soluções extremamente ácidas com valores de pH < 1, a espécie predominante é H₂CrO₄. Já para a faixa de pH compreendida entre 2 e 6, predominam as espécies HCrO₄⁻ e Cr₂O₇²⁻. (TOLEDO *et al*, 2013).

3.3 Adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno de transporte de massa no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito. (VALENTE, 2012).

A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente. (NASCIMENTO *et al*, 2014).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals. Diferentemente, a quimissorção, a qual

envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química e uma nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção. Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de 10 kcal/mol, ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. Já na adsorção química, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto acima de 20 kcal/mol. (NASCIMENTO *et al*, 2014).

3.3.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são obtidas adicionando-se uma determinada massa (M) de adsorvente a um certo volume (V) de soluções de diferentes e concentrações iniciais (C_0) do adsorvato. Quando se atinge o equilíbrio da adsorção obtêm-se a concentração final do do adsorvato (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q), obtendo-se assim um gráfico de q em função de C_e a partir da equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M} \quad (1)$$

Os gráficos podem se apresentar de diferentes formas, o que nos fornece informações importantes acerca da adsorção como mostra a Figura 4.

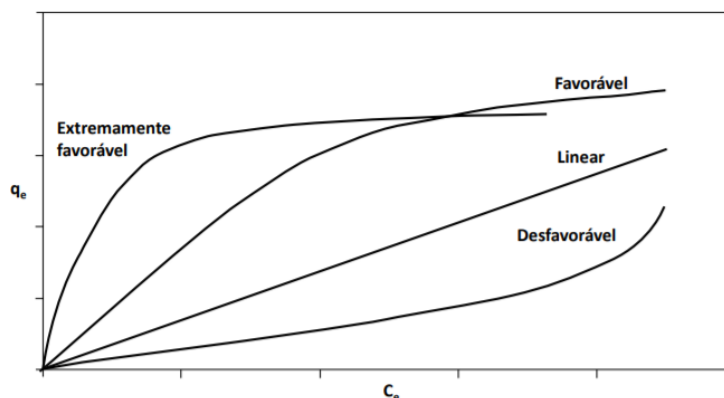


Figura 4. Isotermas de adsorção. Fonte: adaptado de Moreira, 2018.

A curva com aspecto linear corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente. Substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto favorecem esse tipo de curva. A forma côncava em relação à abscissa é chamada favorável, apresentando capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorbato na solução. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. Um caso especial da isoterma favorável é a extremamente favorável, observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. O caso extremo é a isoterma irreversível, na qual o conteúdo adsorvido é independente do aumento da concentração. Outra forma de isoterma é a convexa em relação à abscissa, chamada não favorável, ou seja, a capacidade de remoção é relativamente baixa. (BERTAGNOLLI, 2013).

3.3.2 Isoterma de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir assume que a adsorção ocorre em um número definido de sítios e que os mesmos têm energia equivalentes, onde as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, assume também que cada sítio é capaz de comportar apenas uma molécula adsorvida.

O modelo descrito por Langmuir é dado pela equação 2, onde q é a concentração de soluto adsorvido na superfície do sólido (mg.g^{-1}), Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1}) e C_e é a concentração de soluto no equilíbrio (mg.L^{-1}).

$$q = \frac{Q_{\text{max}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

3.3.3 Isoterma de Freundlinch

Diferentemente, da isoterma de Langmuir, o modelo de Freundlich é aplicado para descrever processos de adsorção não ideais em superfícies heterogêneas e com formação de multicamadas. A isoterma é representada pela equação 3, onde q (mg/g) representa a quantidade de adsorvato no sólido; C_e (mg/L) a concentração de adsorvato no fluido no equilíbrio, K_f representa a capacidade de adsorção, também chamado de fator de capacidade ((mg/g).(L/mg)^{1/n}) e n é o fator de intensidade da adsorção (FIGUEIREDO, 2014).

$$q = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

4. METODOLOGIA

4.1 Produção do carvão ativado

Inicialmente a matéria prima (coco verde) foi colocada para a secagem ao sol. Após essa etapa, o coco seco triturou-se o coco em um moinho de martelos. O próximo passo é peneirar o produto da moagem, ficando apenas com a fibra do coco (mesocarpo). A figura 6 mostra o fluxograma completo para a produção de carvão ativado (CA).

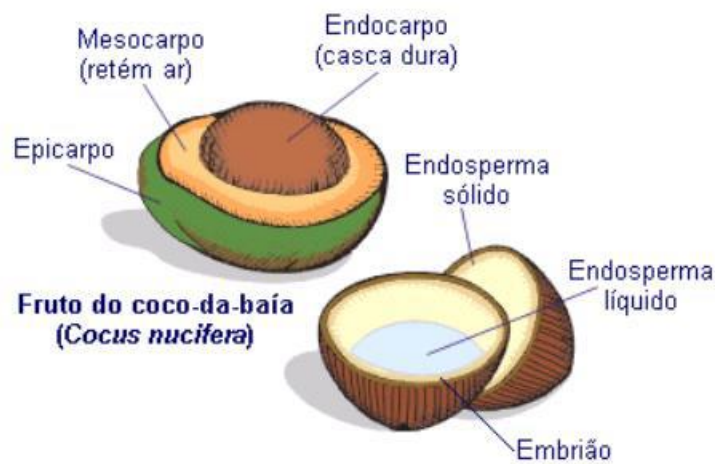


Figura 5. Partes do coco *nucifera*. Fonte: Autor.

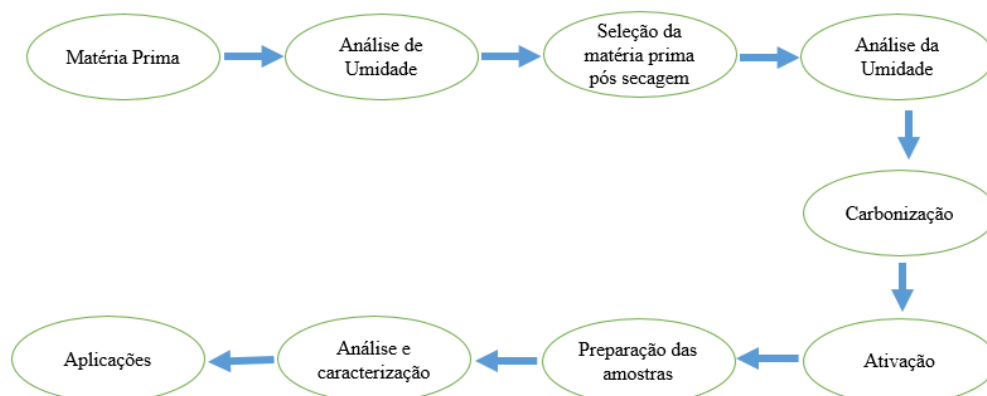


Figura 6. Fluxograma de produção de carvão ativado. Fonte: Autor.

A matéria prima é então submetida a análises de umidade (ABNT MB-3414 (1991)), no qual colocou-se uma certa quantidade de massa e a amostra é aquecida até 110°C, quando acaba a variação de massa, o equipamento representado na Figura 7 mostra então a umidade da matéria prima pesada.



Figura 7. Balança de determinação da umidade. Fonte: Autor.

Após a moagem, expôs-se o coco verde para secagem ao sol e três diferentes períodos de tempo: 5, 10 e 15 dias. Após o tempo de secagem, faz-se novamente outra análise de umidade para só então iniciar-se o próximo passo: a carbonização da matéria prima.



Figura 8. Fibra do coco após secagem ao sol. Fonte: Autor.

Antes de se iniciar o processo de carbonização, há alguns parâmetros para determinar no que diz respeito a configuração do processo, ou seja, como o forno irá trabalhar, são eles: temperatura máxima, rampa de aquecimento, e tempo de ativação.

A temperatura máxima de carbonização foi definida após uma análise termogravimétrica, realizada numa balança da marca TA Instruments e modelo Q-50, onde a curva gerada nos permite enxergar como se dá a pirólise da matéria prima, ou seja, a decomposição da biomassa ao passo que a temperatura vai aumentando. A temperatura máxima utilizada foi de 900°C, com rampas de aquecimento de 5 e 10°C/min. Pesou-se 10mg da fibra do coco com precisão de 0,001 e então iniciou-se o processo em meio inerte com fluxo de gás Nitrogênio de alta pureza.

A Análise Termogravimétrica é uma técnica experimental em que uma amostra de massa conhecida é aquecida por meio de uma programação específica, e em um ambiente controlado. A amostra é pesada e aquecida de forma simultânea e controlada, através de uma termobalança, enquanto são capturados os dados. Esta termobalança é uma combinação de uma microbalança acoplada a um forno com sistema de programação de temperatura. (GABOTT, 2008)



Figura 9. Termobalança TA Instruments. Fonte: Autor.

Os resultados experimentais de uma TGA são geralmente apresentados na forma de curvas de massa (eixo-Y), ou porcentagem de massa, em função da temperatura (eixo-X), ou

do tempo. Pode-se observar no gráfico alguns pontos de inflexão, referentes a degradação do material. A intensidade destas inflexões depende do material analisado, sendo relacionada diretamente à estrutura e interação química dos componentes estruturais (GABOTT, 2008). Porém, em muitos resultados de TG, alguns eventos de degradação não são observados com tanta nitidez, onde ocorre a sobreposição de eventos. Logo, uma alternativa é a utilização da derivada primeira da curva de TG, comumente conhecida como derivada termogravimétrica (DTG), apresentada na figura abaixo.

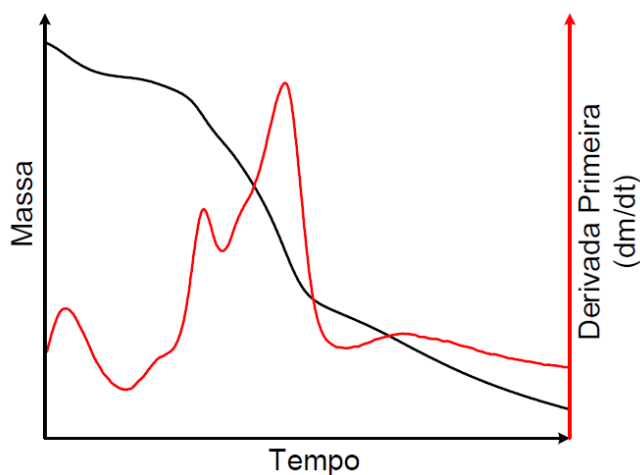


Figura 10. Gráfico de uma sobreposição das curvas da análise termogravimétrica (TG) e da derivada primeira da curva termogravimétrica. (DTG). Fonte: GABOTT, 2018.

Tendo-se o comportamento da pirólise a partir do gráfico de TG, sabe-se então os parâmetros a ser utilizados na programação do forno. Inicia-se então o processo de carbonização e ativação do mesocarpo do coco, onde a ativação física é feita diretamente no forno de produção utilizando-se vapor de água.



Figura 11. Forno de produção de carvão ativado. Fonte: Autor

O processo de carbonização é feito expondo a matéria-prima à temperaturas de até 900°C com uma rampa de aquecimento de 10°C/min. Quando atingida a temperatura máxima programada, inicia-se o processo de ativação com a temperatura constante. Os tempos de permanência dos carvões no forno, chamado de tempo de residência, variaram entre 10 e 40 minutos.

A ativação física foi feita com vapor de água a 110°C de uma caldeira acoplada a forno. A ativação com o vapor de água inicia-se quando a temperatura do forno atinge o máximo desejado, então abre-se a caldeira elétrica que é acoplada ao forno com um fluxo em torno de 1,0 Kg/h.



Figura 12. Caldeira acoplada ao forno. Fonte: Autor.

Foram produzidos 5 tipos de carvão, os quais variavam o tempo de secagem e a programação no forno. Foram eles:

1. CAF1 – Carvão da fibra após 5 dias de exposição ao sol com a programação no forno de 700/10/50 (temperatura máxima/rampa de aquecimento/tempo de ativação);
2. CAF2 – Carvão da fibra após 10 dias de exposição ao sol com a programação no forno de 700/10/30;
3. CAF3 – Carvão da fibra após 15 dias de exposição ao sol com a programação 800/10/35.
4. CAF4 – Carvão da fibra após 15 dias de exposição ao sol com a programação 900/10/40.
5. CAF5 – Carvão do resíduo gerado na moagem, que foi exposto a 10 dias de sol, com a programação do forno de 800/10/30.

As caracterizações foram feitas com objetivos de determinar a área superficial, volume de poros e distribuição de poros (Número de Iodo - ASTM – D4607 – 94, área BET) e as curvas de adsorção/dessorção.

A área BET, as curvas de adsorção/dessorção, o volume e o tamanho dos poros de sólidos foram obtidos a partir de um microporosímetro MICROMERITICS, modelo ASAP 2020, conectado a um computador. O microporosímetro utiliza a técnica de adsorção de Nitrogênio a aproximadamente -200°C.



Figura 13. Microporosímetro Micromeritics, modelo ASAP 2020. Fonte: Autor.

Utilizou-se amostras de aproximadamente 0,25 g de carvão ativado, desgaseificadas a vácuo a 300 °C para perder umidade e outros contaminantes, sendo em seguida realizada a análise.

4.2 Determinação espectrofotométrica do Cromo VI

Na determinação da curva de calibração, foi utilizado soluções de Cr^{6+} (cromato) em diferentes concentrações, entre 0 a 3,0 ppm. Para a leitura no espectrofotômetro a soluções foram complexadas com solução de difenilcarbazida 0,05%. Para preparar a solução de difenilcarbazinda, foi dissolvido 0,05g de difenilcarbazida em 10 mL de acetona, em seguida, adicionou-se 90 mL de água deionizada e 10 gotas de H_2SO_4 (1 mol.L⁻¹).

Para obter a curva analítica do metal Cr (VI), utilizou-se balões de 50 mL para as determinadas concentrações: 0,00; 0,10; 0,50; 1,0 ; 2,0 e 3,0 ppm da solução de Cr^{+6} . Adicionou-se em cada balão 1,0 mL de H_2SO_4 (1 mol L⁻¹) e 1 mL da solução difenilcarbazida 0,05%. Para medir as absorbâncias dessas soluções no espectrofotômetro, foi utilizado comprimento de onda de 540nm.



Figura 14. UVmini-1240 Shimadzu. Aparelho utilizado para determinação das absorvâncias. Fonte: Autor.

4.3 Estudo do efeito do pH na adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados afim de analisar a influência do pH na adsorção do Cromo VI.

Foram preparadas soluções de cromo VI de 50 ppm com pH variando de 3,0 a 9,0. Preparou-se 100 mL de cada solução e o ajuste do pH foi feito com uso dos reagentes HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Após atingir o pH escolhido adicionou-se 1g do carvão ativado produzido de maior área superficial e levou-se o erlenmeyer para o shaker a 30°C e 200 rpm. As amostras permaneceram no shaker durante 12h e foram feitas medidas de absorvância no espectrofotômetro nos tempos de 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, e 240 minutos, e por fim uma última medida após as 12h afim de analisar o comportamento da concentração de cromo diminuindo ao longo do tempo.

As amostras retiradas nos tempos citado acima foram centrifugadas e filtradas para retirar o carvão suspenso na solução para que não houvesse interferência na medida de absorvância. Para cada medida, a amostra foi complexada com 1 mL de H_2SO_4 (1 mol.L^{-1}) e 1 mL da solução difenilcarbazida 0,05%.



Figura 15. Incubadora *SHAKER* SL 221. Fonte: Autor.

4.4 Isotermas de adsorção

Para obter as isotermas de adsorção, foram realizadas soluções contendo 100 mL de Cr (VI) para as concentrações: 10,0; 25,0; 50,0; 100,0; 200,0 e 400,0 ppm, todas elas para com o pH que se obteve a maior remoção. Após preparadas as soluções adicionou-se 1g do carvão ativado produzido de maior área superficial e levou-se o erlenmeyer para o shaker a 30°C e 200 rpm. Após 12h as amostras foram centrifugadas, filtradas e mediu-se a concentração final (C_e) de Cromo VI na solução.

A capacidade de remoção no equilíbrio foi calculada através da equação 1.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da biomassa e do Carvão ativado

Após a moagem do coco verde no *in natura* no moinho de martelos, além de se obter a fibra, verificava-se que por estar úmido, um resíduo se acumulava nas paredes do moinho, resíduo esse que era formado pelo endocarpo, água e também em partes pela própria fibra. Este resíduo também foi posteriormente usado para produção de carvão.

As amostras de coco tinham em média 1840g, e o resíduo gerado na moagem 710g, logo gerava-se uma massa de fibra em torno de 1130g.

Com a fibra do coco verde *in natura*, fez-se medição de umidade e massa específica após os diferentes tempos de secagem ao sol, que foram 5, 10 e 15 dias.

	Massa inicial (g)	Fibra (g)	Umidade (%)	Massa Específica (g cm ⁻³)
Coco Inteiro	1840	--	84,12	0,83
Coco desfibrado	1840	1130	82,3	0,80
Fibra após 5 dias ao Sol	--	140,2	12,4	0,38
Fibra após 10 dias ao Sol	--	99,44	8,8	0,26
Fibra após 15 dias ao Sol	--	85,88	7,6	0,21

Tabela 1. Parâmetros do coco verde *in natura* antes e após os dias de secagem. Fonte: Autor.

Percebe-se que há uma diferença entre a massa inicial do coco e a massa de fibra, essa diferença se dá devido ao resíduo formado durante a moagem, formado por mesocarpo e endocarpo, e com alta umidade. Foram 710g de resíduo formado, resíduo este que também foi exposto ao sol e também utilizado na produção de carvão ativado.

Nota-se que houve uma grande redução da umidade em 5 dias de exposição ao sol, o que não pode ser observado entre 5 e 15 dias de exposição ao sol no qual só houve uma diferença de redução de 4,8% de umidade.

A análise termogravimétrica nos forneceu o resultado da degradação da fibra do coco com o aumento da temperatura. As rampas de aquecimento utilizadas foram de 5 e 10°C/min. Obtendo-se assim a curvas termogravimétrica (TG) e de sua derivada (DTG), em função do tempo.

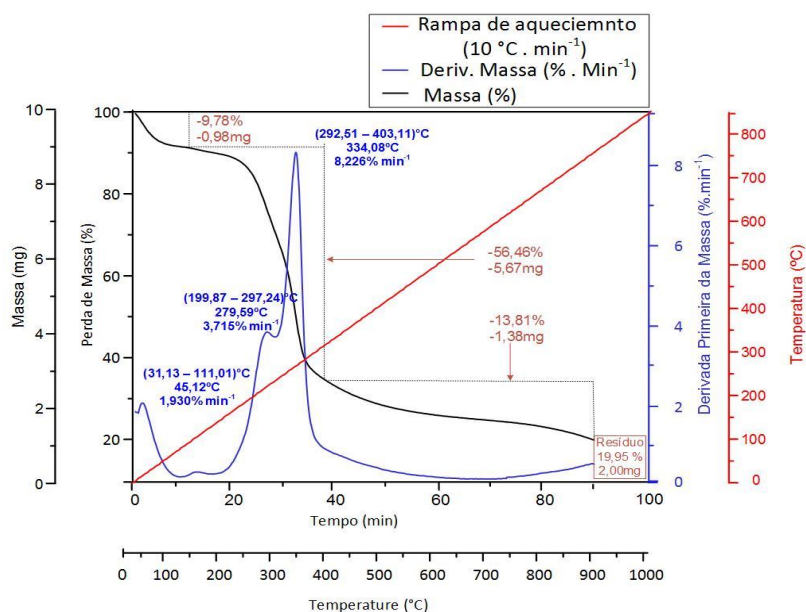


Figura 16. Curvas TG e DTG de uma amostra de Mesocarpo com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de 50 mL.min⁻¹ de N₂ (99,997%). Fonte: Autor.

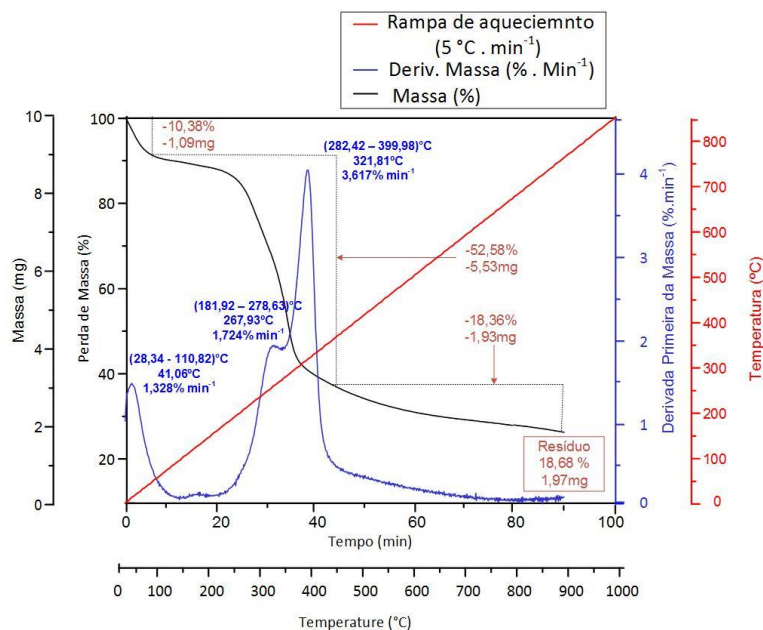


Figura 17. Curvas TG e DTG de uma amostra de Mesocarpo com rampa de aquecimento de 5 °C . min⁻¹ e fluxo de 50 mL.min⁻¹ de N₂ (99,997%). Fonte: Autor.

Com os resultados da análise termogravimétrica, obteve-se a faixa de temperatura máxima que colocaríamos no forno de produção de carvão. Observou-se que a 900°C não há presença de hemicelulose, celulose e lignina. A decomposição inicia-se próximo a 100°C onde inicia-se a perda de umidade. A partir de aproximadamente 200°C é possível observar o início da pirólise que começa com a degradação da hemicelulose e celulose que se degradam na faixa de 200 a 350°C e vai até pouco mais de 700°C com a degradação da Lignina e seus subprodutos que se inicia a aproximadamente 300°C e prossegue a temperaturas maiores que 500°C. (MOHAN et al., 2006)

	Rampa de 10°C · min ⁻¹		Rampa de 5°C · min ⁻¹	
	Faixa de degradação (°C)	Perda em Massa (%)	Faixa degradação (°C)	Perda em Massa (%)
Desidratação	(31,13 – 111,01)	9,78	(28,34 – 110,82)	10,38
Hemicelulose e Celulose	(199,87 – 403,11)	56,46	(181,92 – 399,98)	52,58
Lignina e subprodutos	(403,11 – 900)	35,13	(399,98 – 900)	33,84

Tabela 2.Eventos observados nas três diferentes faixas de temperaturas distinguidas durante a análise termogravimétrica. Fonte: Autor

Nota-se que há pouca diferença no que diz respeito as faixas de degradação. Observa-se também que na rampa de 10°C.min⁻¹ houve uma maior perda de massa.

As Figuras 18 a 22, apresentam o resultado das isotermas para os 5 diferentes carvões produzidos, onde diferenciaram-se no tempo de secagem ao sol, e na programação do forno (temperatura máxima, razão de aquecimento e tempo de ativação).

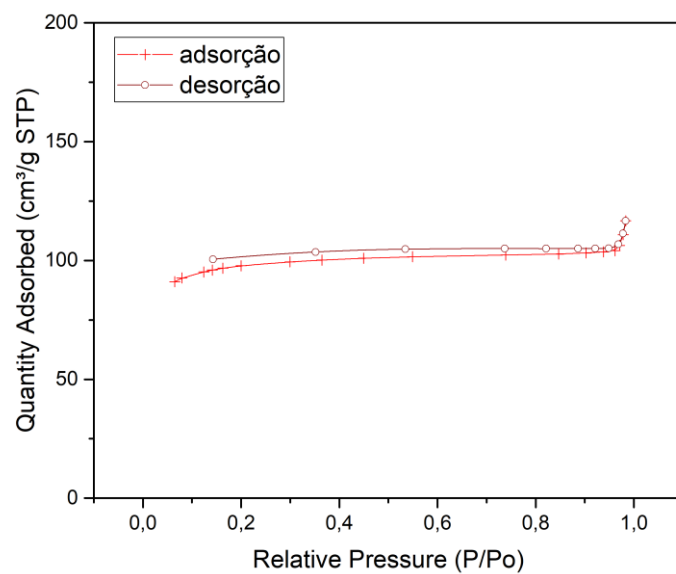


Figura 18. Isotherma de adsorção e dessorção do CAF1 com programação de 700°C/ 10°C.min-1/ 50min.
Fonte:Autor.

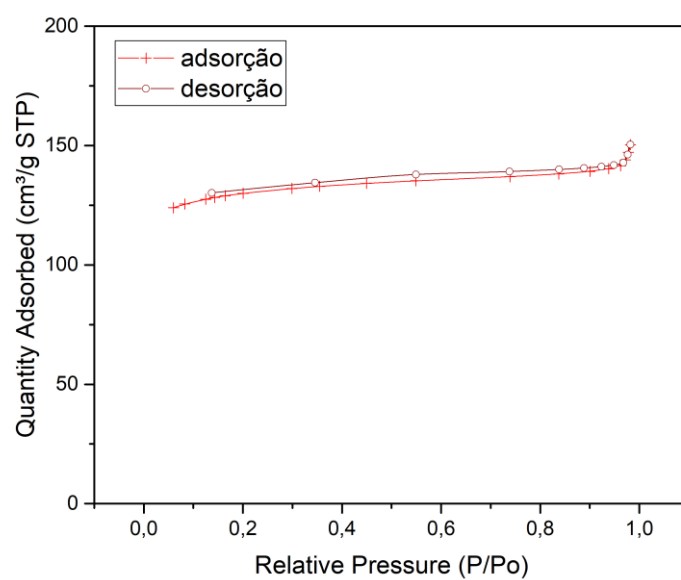


Figura 19. Isotherma de adsorção e dessorção do CAF2 com programação de 700°C/ 10°C.min-1/ 30min.
Fonte:Autor

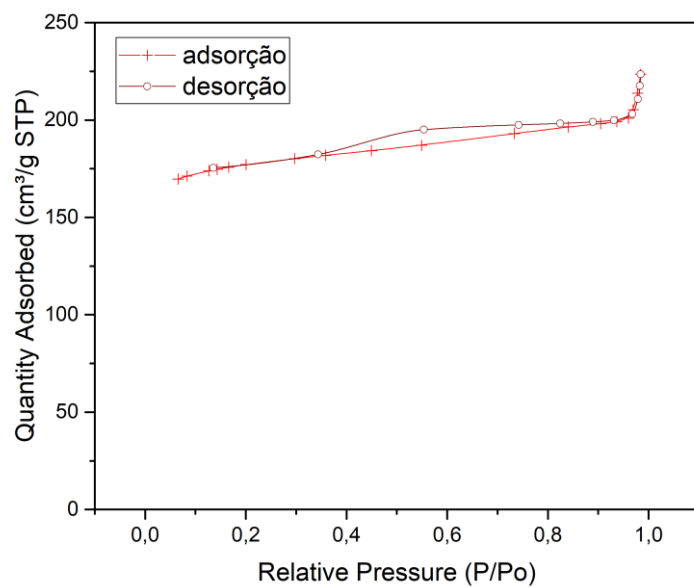


Figura 20. Isotherma de adsorção e dessorção do CAF3 com programação de 800°C/ 10°C.min-1/ 35min.
Fonte:Autor

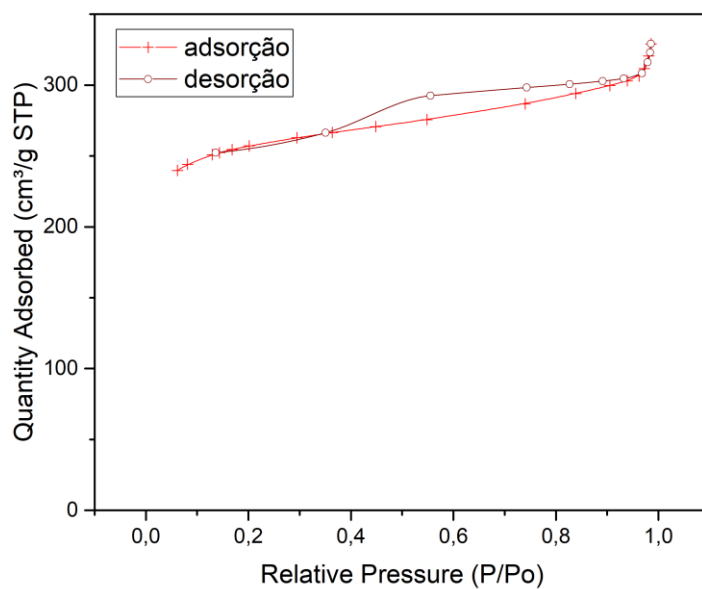


Figura 21. Isotherma de adsorção e dessorção do CAF4 com programação de 900°C/ 10°C.min-1/ 40min.
Fonte:Autor

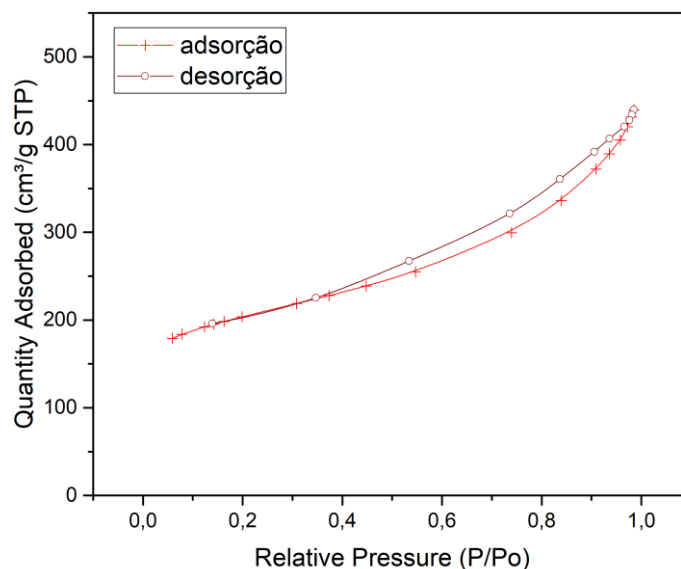


Figura 22. Isotherma de adsorção e dessorção do CAF5 com programação de 800°C/ 10°C.min-1/ 30min.
Fonte:Autor

Segundo a classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), o perfil das curvas e suas respectivas histereses se dá de acordo com a porosidade do sólido.

Podemos observar que para os carvões CAF1, CAF2, CAF3 e CAF4 o perfil da curva se assemelha a isoterma do tipo I, que segundo a IUPAC indica a presença de microporos. Para o CAF5 (carvão produzido com o resíduo gerado na moagem) pode-se observar uma melhor semelhança com a isoterma do tipo II, que caracteriza uma superfície não porosa ou macroporosa, o que pode ser explicado pela natureza desse resíduo, o qual possuía bastante endocarpo (parte mais interna do coco) ao contrário dos demais, os quais a matéria levada ao forno era constituída apenas da fibra do coco (mesocarpo).

De acordo com WEBLEY e SUN (2010), quando há um volume de adsorção maior para baixas pressões pode-se dizer que isso é uma característica de materiais altamente microporosos. O que pode ser observado na Tabela 3, com os valores de Área BET e Área de microporos gerados pelo microporosímetro.

Pode-se observar também que há o aparecimento de histerese (não sobreposição das curvas de adsorção de dessorção) em todas as 5 curvas, o que é indício de mesoporosidade nos carvões produzidos (SRINIVASAN e HU, 2001).

Como a diferença de umidade entre os carvões dos diferentes tempos de exposição ao sol foi pequena, avaliou-se a influência das diferentes programações do forno (temperatura máxima/ rampa de aquecimento/ tempo de ativação).

PARÂMETROS	CAF1	CAF2	CAF3	CAF4	CAF5
Área BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	332,0616	438,4940	594,7283	871,4568	710.4672
Área de microporos ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	2387353	354,7251	500,1906	674,5444	345.7555
Massa específica ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	0,3862	0,3537	0,2848	0,2526	0,3426
Número de Iodo ($\text{mg}.\text{g}^{-1}$)	360,5355	385,3467	550,2768	752,2753	702,9856
Rendimento (%)	20	18	14	11	15
Volume de microporo ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,1107	0,1646	0,2320	0,3099	0. 1585

Tabela 3.Parâmetros de qualificação do carvão ativado. Fonte: Autor.

Nota-se que pelos resultados obtidos que o CAF1, CAF2 e CAF3 obteve área BET um pouco abaixo do que se esperava produzir, que era uma área mínima de $800 \text{ m}^2/\text{g}$. No entanto, foi possível notar que a medida que se aumentava a temperatura máxima do forno, havia um aumento de ambos os parâmetros.

Para o CAF4, onde a fibra utilizada foi exposta a 15 dias de sol se utilizou a programação no forno de $900^\circ\text{C}/10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}/40\text{min}$, obteve-se o carvão ativado de melhor qualidade com área BET de $871.45 \text{ m}^2/\text{g}$, número de Iodo de $752,27 \text{ mg/g}$ e área de microporos de $674.54 \text{ m}^2/\text{g}$.

Pode-se concluir para o CAF4, que a partir área BET e área de microporos obtida, tem-se que aproximadamente 77% da sua área superficial é formada por microporos, o caracterizando assim, como um carvão microporoso. Também pode-se concluir para o mesmo, que exceto o rendimento da produção que é um pouco menos que os demais devido às maiores temperaturas no forno, todos os demais parâmetros encontrados foram melhores para esse carvão.

5.2 Curva de calibração

A partir da metodologia citada obteve-se os valores das absorbâncias com relação a concentração, e traçou-se um gráfico o qual chamamos curva de calibração, onde obtém-se uma equação que relaciona a concentração com a absorbância medida no espectrofotômetro.

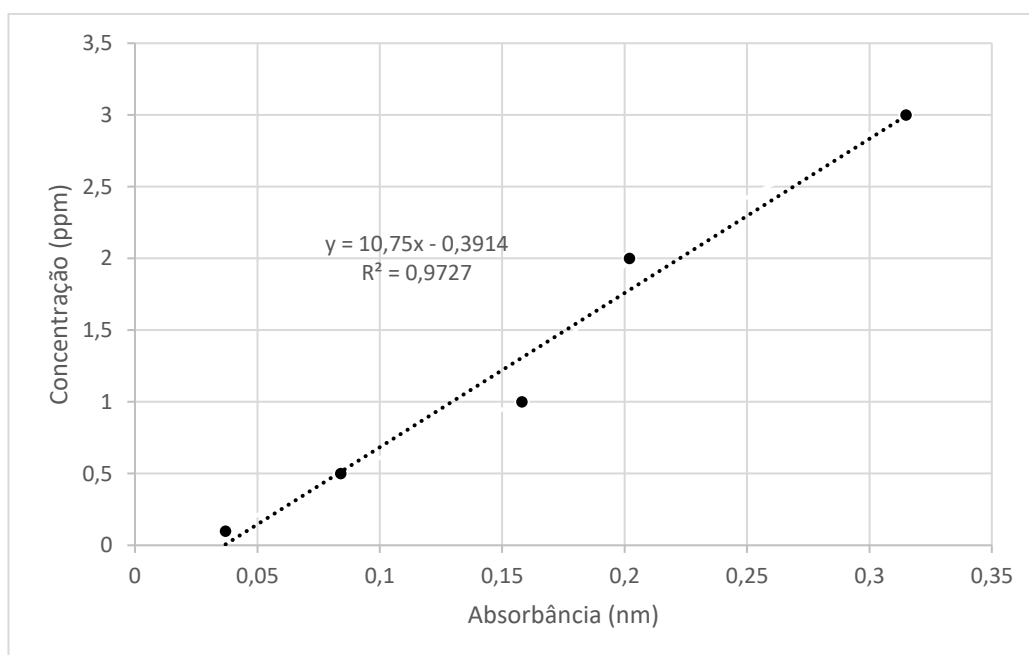


Figura 23. Curva de calibração. Fonte: Autor.

Observa-se que a curva apresentou coeficiente de determinação (R^2) de 0,9727 e foi obtida a equação de reta $y=10,75.x-0,3914$ que foi utilizada para quantificar as concentrações nos experimentos de adsorção.

5.3 Estudo do pH na eficiência da adsorção

Os resultados das medidas de concentração do Cromo na solução ao longo do tempo são mostrados na Tabela 4.

Tempo (h)	Concentração (mg/L)						
	PH 3	PH 4	PH 5	PH 6	PH 7	PH 8	PH 9
0	50	50	50	50	50	50	50
0,25	6,241	6,348	5,811	8,746	22,162	29,257	34,954
0,5	5,714	5,531	5,101	8,047	21,269	28,397	34,255
1	5,198	4,908	4,607	7,735	21,119	27,203	33,514
1,5	4,585	3,811	4,177	6,950	19,560	26,505	28,192
2	4,102	3,532	3,263	5,961	18,829	26,118	31,493
2,5	3,801	2,855	2,736	4,747	17,797	25,634	30,665
3	3,618	2,640	2,317	4,381	17,045	24,699	29,601
3,5	3,543	2,360	2,038	3,930	16,593	24,290	28,547
4	3,317	2,038	1,769	3,650	16,185	23,032	26,978
12	2,715	1,446	1,285	3,027	15,335	22,248	26,397

Tabela 4. Variação da concentração no tempo para diferentes pH's. Fonte: Autor.

Na Figura 25 podemos observar o percentual de Cromo removido das soluções em seus diferentes pH's. Onde podemos ver que para os pH's mais baixos o percentual de remoção foi bastante favorável, chegando ao seu máximo na solução de pH 5 com remoção de 97,4 %, e tendo uma baixa significativa na remoção apenas nos pH's entre 7 e 9.

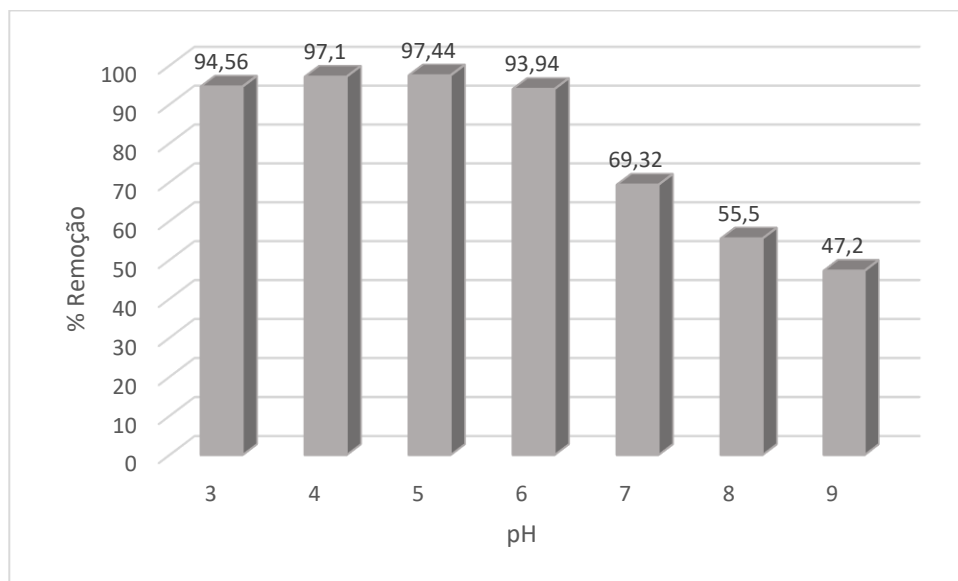


Figura 24. Efeito do pH na remoção percentual de Cromo. Fonte: Autor.

É importante analisar a influência do pH com a finalidade de otimizar um sistema de adsorção em fase líquida pois nesses sistemas tanto a especiação do metal, ou seja, a forma como os íons de cromo vão se apresentar, tanto quanto as cargas de superfície do adsorvente dependem do pH, afetando assim a interação adsorvente/adsorbato. (BABEL, KURNIAWAN, 2004).

Podemos então confirmar que o carvão ativado utilizado na absorção se apresenta como eficiente na remoção de Cromo em pH's mais ácidos e que as interações adsorvente/adsorbato foram afetadas para pH's mais elevados.

5.4 Isotermas de adsorção

Os resultados obtidos para o percentual de remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio estão apresentadas na Tabela 5:

Ci (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	% Remoção
10	0,12	0,988	0,988
25	0,57	2,443	0,977
50	1,28	4,872	0,974
100	11,89	8,811	0,881
200	25,67	17,433	0,871
400	198,32	20,168	0,504

Tabela 5. Valores obtidos de concentração de equilíbrio e capacidade de remoção. Fonte: Autor.

É possível observar que o aumento da concentração inicial gera um maior valor de concentração de cromo residual no equilíbrio. Os melhores resultados para a adsorção são obtidos com as soluções mais diluídas onde foi possível se remover aproximadamente 98% do cromo.

A diminuição da eficiência da remoção com concentrações mais altas da solução sugere que a área superficial e/ou a quantidade de sítios ativos foram insuficientes, o que pode ser facilmente solucionado com a adição de mais carvão ativado.

Após encontrada a capacidade de remoção no equilíbrio (Q_e) foi traçada a isoterma de adsorção ($C_e \times Q_e$) onde é possível observar onde vê-se que o comportamento da mesma de acordo com a Figura 3 é de que a adsorção é favorável, ou seja, apresenta uma alta capacidade de remoção.

Nas Figuras 26 e 27 podem-se observar a aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich a isoterma, afim de observar qual dos dois modelos mais se ajusta à adsorção do cromo VI no carvão ativado utilizado.

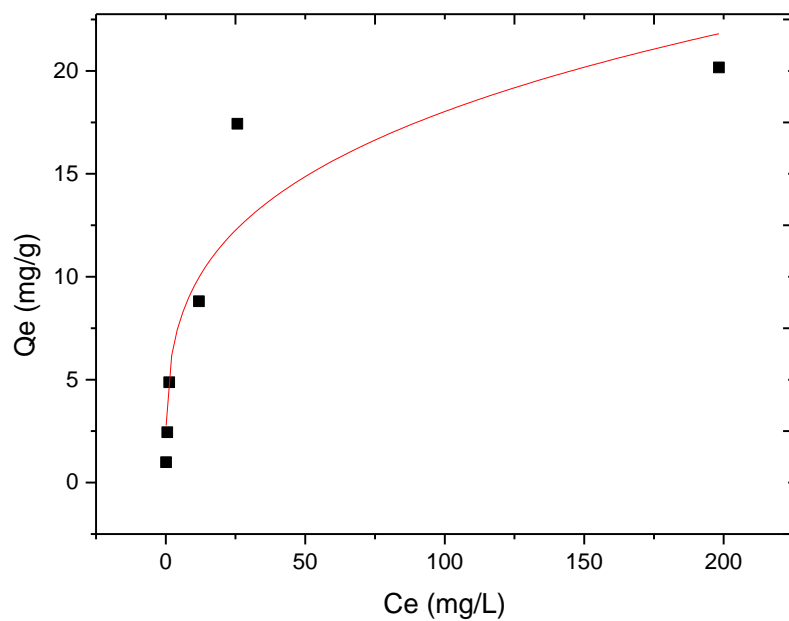


Figura 25. Isoterma ajustada ao modelo de Freundlich. Fonte: Autor.

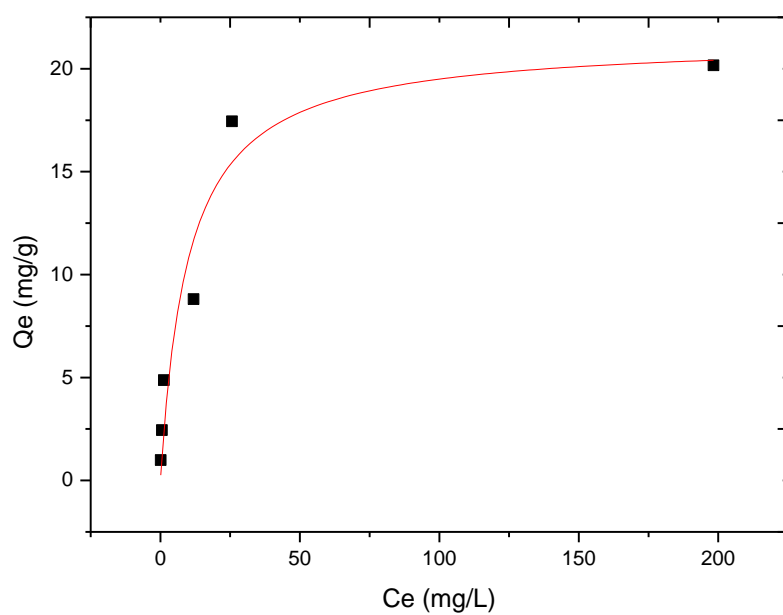


Figura 26. Isoterma ajustada ao modelo de Langmuir. Fonte: Autor

Os parâmetros obtidos através dos dados das isotermas foram obtidos e estão mostrados na Tabela 6:

Langmuir			Freundlich		
Q_m	K_L	R²	K_F	n	R²
21,4362	0,10055	0,9307	5,0071	3,5971	0,8566

Tabela 6. Parâmetros obtidos nos ajustes das isotermas

Os dados da adsorção não possuíram ajuste tão satisfatório para os modelos acima, onde podemos ver que o melhor R² foi para o modelo de Langmuir mas chegando apenas a um valor de 0,93.

Com relação aos parâmetros obtidos para ambas as curvas, para Langmuir observa-se uma alta capacidade máxima de remoção Q_m e um valor de K_L que evindecia um adsorção favorável, o que fica evindeciado pelo valor de *n* da isoterma de Freundlich, que quando maior que 1 demonstra que a adsorção é favorável. (GONÇALVES *et al*, 2013).

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para a produção de carvão ativado nos mostra que a fibra de coco verde é uma boa alternativa de biomassa para a obtenção do mesmo, onde com uma ativação física foi possível obter parâmetros satisfatórios de área BET e área de microporos.

O carvão ativado com os melhores parâmetros obtidos foi o CAF 4, produzido com uma programação de forno com temperatura máxima de 900°C, rampa de 10°C/min e um tempo de ativação de 40 minutos (900/10/40), o qual apresentou apresentou área BET de 871.45 m²/g na qual 654,44 m²/g foi área de microporos, demonstrando-se assim um carvão ativado predominantemente microporoso, o que pode ser facilmente comprovado pela tipo de isoterma gerada de acordo com a classificação da IUPAC.

Os resultados do estudos de adsorção de Cromo (VI) utilizando o CAF 4 nos forneceu resultados da influência do pH na adsorção onde obtivemos um pH ótimo de 5 e conseguiu-se uma remoção de 99% partindo de um solução com concentração inicial de 50 ppm. Observou-se também que para pH's entre 7 e 9 o percentual de remoção cai consideravelmente. Pode-se concluir então que o carvão produzido se mostra favorável na remoção de cromo em soluções mais ácidas.

Nos estudos das isotermas de adsorção, o tipo de curva e os parâmetros fornecidos pelos métodos de Langmuir e Freundlich indicou que adsorção é favorável, porém o maior R² obtido foi o da isoterma de Langmuir que foi 0,9207, o que é relativamente baixo para um ajuste de curva. Isso pode ter ocorrido devido a fatores que geram erros, como no procedimento que envolve a complexação da solução de Cromo para sua medida de concentração no espectrofotômetro.

Por fim, pode-se dizer que o carvão ativado produzido a partir da fibra do coco da baía (coco verde) se mostrou um bom adsorvente com eficiência na remoção de Cromo VI.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, R. C. **Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Material Alternativo Lignocelulósico**. 2014. 65 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados. 2014.

AMGARTEN, D. R., **Determinação do volume específico de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. 2006. 80 f. Dissertação do mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2006.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. 2004. **Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan**. Chemosphere, 54, p 951–967. 2004.

BERTAGNOLLI, C. **Bioadsorção de Cromo na alga *Sargassum filipendula* e em seus derivados**. 2013. 152 f. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2013.

BOENHORFF, J. **Active carbon adsorption**, Vol. 1, Ann Arbor Science Publishers, 1980.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E., **Adsorption of gases in multimolecular layers**. J. Am. Chem. Soc. v. 60, p. 309, 1938.

COSTA D.A.; MENDONÇA R. H.; JÚNIOR M. M W. **Avaliação da remoção de cromo (III) por materiais compósitos porosos adsorventes de PE-g-MA, fibra de coco e quitosana, usando planejamento experimental**. Eng. Sanit. Ambient. vol.22 no.6. p 1203-1213. 2017

CRINI, G. 2006. **Bioresource Technology**, 97: 1061-1085.

FIGUEIREIDO, R. S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. 2014. 85 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2014.

GABOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. Singapura. Blackwell. 2008.

GONÇALVES *et al.* **Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do sul do Brasil**. Holos. vol. 4. p 37-44. Agosto de 2013.

GONÇALVES, M. **Preparação de carvão ativado e impregnação com Ferro ou Cromo para aplicações em precesso de descontaminação ambiental**, 2008, 191 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

GREGG, S. J.e SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. London. Academic Press,1982.

IBGE, 2017.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1982.

LOPES, A.R., **Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por carvão ativado impregnado com paládio**. 2014. 151 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

LOPES. C. W. et al. **Síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo de milho**. Perspectiva, Erechim. v.37, n.139, p.27-35, setembro/2013.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza. Imprensa Universitária. 2014.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. **Pyrolysis of wood/biomassa for bio-oil: A critical review**. Energy & Fuels, n. 20, p. 848-889, 2006.

PASSOS, P. R. A. **Destinação sustentável de cascas de coco (Cocos nucifera) verde: Obtenção de telhas e chapas de partículas**. 2005. 185f. Tese de Doutorado -Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

REIS, D.C.N.S.P., **Importância do estudo da área superficial e porosidade do esterearato de Magnésio para o setor farmacêutico**. 2013. 71 f. Trabalho de conclusão de curso – Instituto de Tecnologia em Fármacos, Rio de Janeiro, 2013.

ROCHA, W. D., **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. 2006. 126 f. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

SOUZA, J. V. T. M. et. al., **Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012.

SOUZA R. S. *et al.* **Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado**. Acta Amazônica. v. 39. n. 3. p 661-668. 2009.

SRINIVASAN, M.P.; HU, Z. **Mesoporous high-surface-area activated carbon**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 43, p. 267-275, 2001.

TOLEDO T. V. *et. al.* **Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico**. Química Nova, Vol. 36, N. 3, p 419-425, 2013.

VALENTE, B. S. A. **Fundamentos da adsorção, Curso de Engenharia Química UFSM.**

Disponível em <[https://www.ebah.com.br/content /ABAAAVn0AA/fundamentosadsorcao](https://www.ebah.com.br/content/ABAAAVn0AA/fundamentosadsorcao)>

Acesso em: 22 de setembro de 2018.

WEBLEY, P.A.; SUN, Y. **Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage.** Chemical Engineering Journal. v.162, p. 883-892, 2010.