

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADEMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS

NATHALIA RODRIGUES MOLETTA

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DE BIOMASSA AMILÁCEA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2011

NATHALIA RODRIGUES MOLETTA

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DE BIOMASSA AMILÁCEA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientadora: Prof^a Dr^a Livia M. Assis

Curitiba

2011

TERMO DE APROVAÇÃO

NATHALIA RODRIGUES MOLETTA

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE BIOMASSA AMILÁCEA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF. DR. JOÃO BATISTA FLORIANO

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Membro 2 – PROF. DR. PEDRO RAMOS DA COSTA NETO

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Orientadora – PROF^a. DR^a. LÍVIA MARI ASSIS

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Coordenadora de Curso – PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA

Curitiba, 01 de dezembro de 2011.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser um ponto de refúgio nos momentos difíceis.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI).

À Prof.^a: Dr^a Livia Mari Assis, pelas orientações fornecidas nos momentos certos e pela oportunidade de desenvolver a pesquisa e adquirir novos conhecimentos.

Ao Laboratório de Análises Mineraias e de Rochas – LAMIR, e ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná – UFPR, pelas análises realizadas.

Aos meus pais pelo amor incondicional que me ofereceram, além do apoio e carinho nos momentos difíceis.

À Lucas de Souza Andrade pelo carinho dedicado, compreensão e apoio.

Aos meus colegas de laboratório pelos momentos de descontração durante as longas horas de trabalho.

Aos demais colaboradores.

" Ambiente limpo não é o que mais se limpa e sim o que menos se suja "
Chico Xavier

RESUMO

MOLETTA, Nathalia R. Caracterização e aplicação de carvão ativado produzido a partir de biomassa amilácea. 2011. 62f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011

A utilização de resíduos agrícolas para a produção de adsorventes carbonáceos pode ser apresentada como uma solução para dois problemas, a saber: o alto custo com o tratamento de efluentes industriais e o grande desperdício de alimentos. Este estudo foi feito a fim de estudar se estes adsorventes são realmente eficientes na remoção de contaminantes. Os adsorventes foram produzidos a partir de batata e mandioca, em forno mufla e de microondas e ativados quimicamente com ácido fosfórico. A caracterização mostrou que os rendimentos dos adsorventes são semelhantes, o pH é baixo, para os que tiveram como precursor a mandioca e a umidade e, conseqüentemente, o tempo de secagem são menores que os valores apresentados pelo carvão comercial. Além disso, os valores de azul de metileno variaram entre $17,6 \pm 2,50$ mg/ cg e $78,9 \pm 6,85$ mg/ cg, e os valores de número de iodo entre $223,1 \pm 15,37$ e $508,1 \pm 14,14$ mg/g. A análise de microscopia eletrônica de varredura indicou uma maior estrutura porosa nos carvões produzidos em mufla. A aplicação obteve resultados favoráveis à remoção de fenol e piridina, sendo as porcentagens máximas de remoção destes compostos de 92,6% e 75,69%, respectivamente. O modelo de isoterma de Freundlich se adequou melhor aos CAs testados na isoterma do fenol, e também para aqueles testados na isoterma da piridina. Os resultados indicam que é possível a utilização de adsorventes carbonáceos produzidos a partir de biomassa amilácea no tratamento de efluentes industriais contendo fenol e piridina.

Palavras-chave: Adsorção. Biomassa amilácea. Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

MOLETTA, Nathalia R. Characterization and application of activated carbon produced from starchy biomass. 2011. 62f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011

The use of agricultural residues for the production of carbonaceous adsorbents can be presented as a solution to two problems, namely the high cost of treatment of industrial effluents and the great waste of food. This study was done in order to study whether these adsorbents are really efficient at removing contaminants. The adsorbents were produced from potato and cassava in a muffle furnace and microwave and chemically activated with phosphoric acid. The characterization showed that yields of adsorbents are similar, the pH is low, for those who had cassava as a precursor and moisture and, consequently, the drying time are smaller than the values presented by the coal trade. Moreover, the values of methylene blue varied between 17.6 ± 2.50 mg / cg and 78.9 ± 6.85 mg/cg, and the values of iodine number of 223.1 ± 15.37 and 508 , a $14.14 \pm$ mg/ g. The analysis of scanning electron microscopy indicated a higher pore structure in coals produced in a muffle furnace. The application has obtained favorable results for removal of phenol and pyridine, and the maximum percentage removal of these compounds of 92.6% and 75.69% respectively. The Freundlich isotherm model is best suited to the CAs tested in the isotherm of phenol, and also to those tested in the isotherm of pyridine. The results indicate that it is possible the use of carbonaceous adsorbents made from starchy biomass in the treatment of industrial wastewater containing phenol and pyridine.

Key-words: Adsorption. Starchy biomass. Wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer et al. (1936).	20
Figura 2 - Diagrama esquemático apresentado as etapas do trabalho experimental.....	28
Figura 3 - Desenho esquemático do reator de quartzo (a), fotografia do cilindro de gás inerte com medidor de vazão (b), e fotografia do reator de quartzo sobre o suporte de carvão de silício na cavidade do aparelho de microondas (c)....	29
Figura 4 - Curva analítica da solução de azul de metileno.....	33
Figura 5 - Curva analítica do fenol em solução aquosa (a) e piridina em solução aquosa (b).	37
Figura 6 - Curvas de secagem para os adsorventes produzidos e para o carvão comercial.....	39
Figura 7 - Fotomicrografias dos carvões: batata em forno de microondas - aumento de 1900x, barra de escala de 60 μ m (a) e em forno mufla - aumento de 1900x, barra de escala de 60 μ m (b); mandioca em forno de microondas - aumento de 1900x, barra de escala de 60 μ m (c) e em forno mufla – aumento de 1900x, barra de escala de 60 μ m (d).....	43
Figura 8 - Fotomicrografias do carvão de batata de forno de microondas - Detalhe dos poros observados. aumento de 15000x, barra de escala de 6 μ m.	43
Figura 9 - Curvas da TG e DTG. (a) carvão MI μ 20(10) (b) carvão MIM700120(10) (c) carvão BIM700120(10) (d) carvão BI μ 20(10).....	45
Figura 10 - Isotermas da adsorção do fenol em carvão ativado de biomassa produzido em forno mufla, sendo (a) mandioca, (b) batata e forno de microondas, sendo (c) mandioca e (d) batata	48
Figura 11 - Isotermas de adsorção do fenol em carvão de forno mufla usando o modelo de Freundlich, sendo: (a) CA de mandioca, (b) CA de batata e modelo de Langmuir, sendo: (c) CA de mandioca e (d) CA de batata.....	48
Figura 12 - Isotermas de adsorção da piridina em CA de biomassa produzido em forno mufla, sendo (a) mandioca, (b) batata e forno de microondas, sendo (c) mandioca e (d) batata.	52
Figura 13 - Isoterma de adsorção da piridina em carvão ativado de mandioca usando o modelo de Freundlich, sendo (a) CA forno mufla, (b) CA forno de	

microondas e modelo de Langmuir, sendo (c) CA forno mufla e (d) CA forno de microondas..... 52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores de separação adimensional, RL.....	22
Tabela 2 - Valores de rendimento de produção dos carvões ativados, de pH, mesoporosidade e microporosidade.	38
Tabela 3 – Estimativas das constantes calculadas para os modelos de Freundlich e de Langmuir (fenol).....	49
Tabela 4 – Estimativas das constantes calculadas para os modelos de Freundlich e de Langmuir (piridina).....	53

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1. JUSTIFICATIVA	13
1.2. OBJETIVOS	13
1.2.1. Objetivo Geral	13
1.2.2. Objetivos Específicos	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 CARVÃO ATIVADO (CA)	14
2.1.1 Caracterização do CA	17
2.1.1.2 Adsorção em CA	18
2.1.2 Biomassa Amilácea como Precursora de CA.....	24
2.1.2.1 Biomassa amilácea	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE BIOMASSA AMILÁCEA	29
3.2.1 Umidade - ABNT MB-3414 (1991)	30
3.2.2 pH - ASTM D-3838-80 (1999)	31
3.2.3 Morfologia.....	31
3.2.4 Comportamento Térmico.....	31
3.2.5 Indicadores de Porosidade.....	32
3.2.5.1 Mesoporosidade - Valor de Azul de Metileno	32
3.2.5.2 Microporosidade - Número de iodo	33
3.3. APLICAÇÃO DOS ADSORVENTES PRODUZIDOS	34
3.3.1 Adsorção de Fenol - Técnica da isoterma	34
3.3.2 Adsorção de Piridina - Técnica da isoterma.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1. PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE BIOMASSA AMILÁCEA	38
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PRODUZIDOS.....	39
4.2.1 Umidade	39
4.2.2 pH.....	40
4.2.3 Microporosidade e Mesoporosidade	41
4.2.4 Morfologia.....	42
4.2.6 Comportamento Térmico.....	42
4.3. APLICAÇÃO DOS ADSORVENTES PRODUZIDOS	46
4.3.1 Adsorção de Fenol - Técnica da isoterma	46

4.3.2 Adsorção de Piridina – Técnica da isoterma	50
4. CONCLUSÃO	55
5. TRABALHOS FUTUROS.....	56
REFERÊNCIAS.....	57

1. INTRODUÇÃO

No Brasil a falta de planejamento, tecnologia e infra-estrutura adequada para atendimento à agricultura ainda é freqüente.

Considerando a produção de batata e mandioca, os desperdícios na agricultura são elevados, devido a perdas no campo e a falta de condições de comercialização.

No caso das super safras o prejuízo é certo. Há queda dos preços de venda dos produtos, devido ao excesso de oferta, o que ocasiona prejuízos para os agricultores, pois estes não conseguem cobrir os custos de produção. Nestes eventos tais produtos perecíveis são descartados e às vezes nem colhidos.

Como alternativa para a redução do desperdício de produtos, pode-se considerar a utilização desta matéria-prima na produção de adsorventes carbonáceos. O amido, presente em grande quantidade na batata e na mandioca, possui grupos hidroxilas que são polimerizados com consequência da síntese de adsorventes. Estes adsorventes podem, então, ser utilizados na purificação de água residuárias, no tratamento de efluentes e em várias outras áreas. Além disso, a produção em escala industrial de adsorventes, utilizando-se matéria-prima amilácea, poderia ser apontada como uma solução para a redução dos custos de tratamento de efluentes. Em algumas empresas, uma das fases do tratamento de efluentes é justamente a adsorção em carvão ativado, e esta etapa é dispendiosa já que os carvões ativados comercializados no país possuem um elevado custo.

No presente trabalho realizou-se um estudo sobre a caracterização das estruturas dos adsorventes produzidos a partir de biomassa amilácea e fez-se uma avaliar da eficiência dos mesmos, na purificação de soluções aquosas diferentes.

1.1. JUSTIFICATIVA

Atualmente, o setor agropecuário brasileiro produz uma grande quantidade de matérias-primas de origem amilácea, principalmente batata e mandioca, porém grande quantidade dessa produção é desperdiçada já que, os padrões de qualidade dos produtos são elevados, e os produtores não podem comercializar produtos defeituosos.

Levando em consideração estas grandes porcentagens de desperdício, sabendo-se que a produção de carvões a partir de biomassa é viável e, conhecendo-se a necessidade das indústrias de encontrar metodologias alternativas, de menor custo, para o tratamento de efluentes, pode-se justificar a pesquisa realizada neste projeto, já que a adsorção em carvão ativado pode representar uma dessas alternativas.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Caracterizar e avaliar as aplicações de carvões ativados, produzidos a partir de biomassa amilácea (batata e mandioca), em forno de microondas.

1.2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos estão listados nos pontos a seguir:

- Realizar uma revisão bibliográfica, a respeito dos temas abordados no trabalho, em literatura científica;
- Caracterizar os carvões ativados, por meio de variadas técnicas, visando avaliar as melhores características do adsorvente;
- Avaliar a eficiência do carvão ativado na remoção de substâncias como fenóis e aminas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARVÃO ATIVADO (CA)

As capacidades de adsorção dos carvões ativados dependem fortemente da sua porosidade e região de superfície. Como as propriedades texturais de carvões ativados dependem do material de partida e do método de preparação, muitos materiais naturais e sintéticos têm sido utilizados como precursores. Os carvões ativados com elevada área superficial e volume de poros podem ser preparado a partir de uma variedade de precursores como carvão, casca de coco, madeira, resíduos agrícolas ou resíduos industriais. Na prática industrial carvão e casca de coco são duas principais fontes para a produção de carvões ativados. Cerca de metade das matérias-primas utilizadas são as lignocelulósicos (YAGMUR, E.; OZMAK,M.; AKTAS, Z., 2008).

O carvão ativado é um excelente adsorvente que pode ser obtido a partir de ossos, materiais lignocelulósicos como madeira, endocarpo de coco, endocarpo de nozes, sementes, polímeros sintéticos e outros. É um material carbonáceo com boa superfície específica, poroso e que proporciona uma área superficial interna que se estende de 80 m²/g a 1200 m²/g (ROUQUEROL *et al.*, 1999¹, citado por ROCHA, W.D., 2006), vem definido por características como forma, tamanho de partícula, volume de poro, área superficial, estrutura do microporo, distribuição de tamanho de poro e características físicas e químicas da superfície. Todos esses parâmetros podem ser modificados, obtendo-se diferentes tipos de carvão e de características melhoradas, o que lhes confere maior capacidade de absorção - tanto em fase líquida quanto gasosa (PIS *et al.*, 1996² e WANG *et al.*, 2001³, citado por ROCHA, W.D., 2006). Sabe-se que a área interna é variável sendo caracterizada em

¹ROUQUEROL,F., *et al.*; **Adsorption by Powders and Porous Solids** – Principles, Methodology and Applications. Academic Press, London Boston. 1999.

²PIS,J.J., *et al.*, (1996); **Preparation of active carbons from coal**. Part I. Oxidation of coal (1995), Fuel Processing Technology 47, 119-138.

³WANG,Z-M., *et al.*,(2002); **Structural and surface property changes of macadamia nut-shell char upon activation and high temperature treatment**, Carbon Vol.40, p.1231-1239.

macroporo (acima de 50nm), mesoporo (2nm a 50nm) e microporo (inferior a 2nm) granulares (ROUQUEROL *et al.*, 1999¹, citado por ROCHA, W.D., 2006).

Os carvões microporosos pertencem a uma classe de materiais importante, conhecido como carvão ativado (C.A.) sendo de larga aplicação através de sua reconhecida produção mundial de aproximadamente 400.000 ton./ano (RODRÍGUEZ-REINOSO e SABIO-MOLINA, 1998⁴, citado por GOMES, L.L. V, 2010). O carvão ativado pode ser utilizado não apenas como adsorvente, mas também como catalisador ou suporte. Na área de tratamento de efluentes o carvão ativado é usado na adsorção em fase líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (LETTERMAN, 1999⁵, citado por SOUZA, B.M. 2010).

A característica incomparável do carvão é a larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (RODRIGUEZ-REINOSO e SABIO-MOLINA, 1998⁴, por GOMES, L.L. V, 2010).

No Brasil os precursores mais utilizados para a produção de CA são madeira, carvão betuminoso e o sub-betuminoso, osso e casca de coco. Uma vez preparada a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente realizada na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 - 800°C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900°C (DI BERNARDO, 2005).

A carbonização tem a finalidade de remover material volátil da matéria-prima e criar uma estrutura porosa inicial, e o resultado dessa etapa depende, principalmente, da temperatura fixada, tempo de carbonização, taxa de aquecimento, temperatura final de aquecimento e fluxo de gás inerte. A

⁴ RODRIGUES-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. **Textural and chemical characterization of carbons microporous**. *Advances in colloid and interface science*, 76-77, 271-294, 1998.

⁵ LETTERMAN, D., 1999, **Water quality and treatment, A handbook of community water supplies**, McGraw-Hill.

reatividade do material carbonizado cresce com o aumento do conteúdo de carbono no material utilizado (DI BERNARDO, 2005).

Existem dois processos para preparação de carvão ativado: ativação química e ativação física. A ativação química é conhecida como um método de único passo na presença de agentes químicos. A ativação física envolve a carbonização de um material carbonáceo seguida de ativação do carvão resultante na presença de agentes ativantes como CO₂ ou vapor. A ativação química geralmente utiliza temperaturas menores do que a ativação física, portanto pode melhorar o desenvolvimento de poros na estrutura do carvão devido aos efeitos dos produtos químicos. Os rendimentos dos carvões de ativação química são maiores do que os resultantes de ativação física (adaptado de MORENO-PIRAJA, J.C.; GIRALDO, L., 2009).

Os carvões ativados têm sido freqüentemente utilizados no controle da poluição ambiental, como adsorvente para remoção de compostos orgânicos e espécies tóxicas de efluentes industriais. Íons metálicos em efluentes contaminados podem ser acumulados por microorganismos, flora e fauna aquática, e através dos alimentos chegarem à cadeia alimentar, resultando em problemas de saúde para os seres humanos. Existem várias técnicas utilizadas para remover os íons metálicos, incluindo precipitação, adsorção de troca iônica, separação por membranas e osmose reversa. A adsorção de carvão ativado é uma das mais eficazes técnicas para a remoção de íons metálicos de águas residuais. Diferentes parâmetros, tais como as condições de funcionamento, tipo de carvão ativado, carbono e características físico-químicas dos efluentes a serem tratados vêm influenciando o desempenho do adsorvente no processo. (DE LIMA, L.S., *et al*, 2010)

As tecnologias convencionais, tais como a absorção em carvões ativados (CAs) e extração de íons utilizando resinas poliméricas orgânicas podem ser usadas no nível terciário de tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de íons metálicos. Devido à sua grande capacidade de adsorção de poluentes, CAs são os adsorventes mais eficazes, e, se o sistema de sorção é adequadamente projetado, resultam em uma boa qualidade dos efluentes tratados, com concentrações dentro dos limites legais (DABROWSKI

et al., 2005⁶, citado por SANCEY, B. et al, 2010). No entanto, devido ao seu alto custo, a sorção de CAs é empregada com mais frequência para a remoção de compostos orgânicos ao invés de metais (SANCEY, B. et al, 2010).

A busca pelo desenvolvimento da produção de novos carvões a partir de diferentes matérias-primas, objetiva minimizar a relação custo/benefício. Por isso diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de se obter os adsorventes de matéria-prima de baixo custo originada, sobretudo, de resíduos agrícolas e rejeitos industriais (ROCHA, W.D., 2006).

2.1.1 Caracterização do CA

As principais características do carvão ativado dependem da origem do precursor (vegetal, animal ou mineral) e do tipo de ativação (física, química ou plasma). A eficiência da adsorção é atribuída a diversos fatores, tais como: superfície específica, tamanho e estrutura dos poros, reatividade dos diferentes componentes do material, características do adsorvato (tamanho, massa molar e grupos funcionais das moléculas) dentre outros (DI BERNANDO, L.; DANTAS, A., 2005).

2.1.1.1 Porosidade

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), citado por GOMES, I. (2010), os poros do CA podem ser classificados em função do diâmetro como macroporos: maior que 50nm; mesoporos: entre 2 e 50nm; microporos primários: entre 0,8 e 2nm e microporos secundários: menos que 0,8nm.

Segundo Di Bernardo, L., (2005) diversos parâmetros podem ser usados para descrever a capacidade adsortiva do CA. A capacidade adsortiva dos CA para compostos tais como iodo, melão e azul de metileno e fenol pode ser usada para inferir sobre a sua porosidade.

a) Número de Iodo (indica microporosidade) - expressa a quantidade de iodo, em massa, que é adsorvida em determinada massa de CA sob condições específicas e geralmente está relacionado com a adsorção de

⁶ DABROWSKI, A., PODKOSCIELNY, P., HUBICKI, Z., BARCZAK, M., 2005. **Adsorption of phenolic compounds by activated carbon and a critical review**. Chemosphere 58, 1049e1070.

moléculas de pequena massa molecular; é geralmente expresso em mg/g (adaptado de DI BERNARDO, L.,2005).

b) Índice de Azul de Metileno (indica mesoporosidade) – expressa a quantidade de azul de metileno, em massa, que é adsorvida em determinada massa de CA sob condições específicas. O IAM fornece uma indicação da capacidade do CA em adsorver moléculas com dimensões similares à do azul de metileno e está relacionado à área superficial dos poros maiores que 1,5nm (adaptado de DI BERNARDO, L.,2005).

c) Número de Melaço (indica macroporos) - o índice de Descoloração está relacionado à capacidade do CA em adsorver moléculas de grande massa molar. É um índice de descoloração medido em relação a uma solução de melaço e se expressa em percentual de descoramento relativo a um Carbono padrão (adaptado de DI BERNARDO, L.,2005).

2.1.1.2 Adsorção em CA

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984⁷, citado por MEZZARI, I. 2002).

A adsorção pode ocorrer tanto por mecanismos físicos como por mecanismos químicos (FOUST, 1980⁸, citado por MEZZARI, I. 2002). A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. O calor de adsorção é pequeno e

⁷ RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.

⁸ FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B.; **Principles of Unit Operations**. 2.ed. John Wiley & Sons, NY, 1980.

da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação (MEZZARI, I. 2002).

Na adsorção química, ou quimissorção, há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, onde há a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Por esta razão, somente a adsorção física é apropriada a uma operação cíclica. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (MEZZARI, I. 2002).

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorbabilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorvato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior (MEZZARI, I. 2002).

- Equilíbrios de adsorção

As isotermas são de grande importância no estudo do processo de adsorção e no projeto de sistemas de adsorção, uma vez que, em geral, nestes trabalha-se essencialmente a temperatura constante, porém a concentrações variadas (SLEIKO, 1985⁹, citado por STACHIW, R. 2008).

De uma maneira geral, o equilíbrio envolvendo uma fase fluida (constituída de apenas um componente puro) e a fase adsorvida é dependente da temperatura, da pressão, e do sistema sólido fluido. No entanto, como a fase líquida pode, em geral, ser considerada independente da pressão, a forma de representação das isotermas de equilíbrio varia de acordo com o estado da

⁹ SLEIKO, F.L. **Adsorption Technology**. Marcel Decker, New York, 1985.

fase fluida (líquida ou gasosa). Assim, é interessante subdividir as isotermas em Isotermas de Gases e Isotermas de Líquidos (BRANDÃO, P. 2006).

As isotermas, em geral, apresentam uma relação entre a quantidade da espécie adsorvida no sólido e sua concentração no fluido, a uma dada condição de temperatura. (BRANDÃO, P. 2006).

Segundo Mezzari, I. (2002), dependendo do sólido adsorvente, existem vários tipos de isotermas, sendo que a maioria das isotermas de adsorção física pode ser agrupada em cinco tipos, que foram classificadas segundo BRUNAUER *et al* (1936), freqüentemente chamada de classificação de BET. A Figura 1, abaixo, demonstra essa classificação.

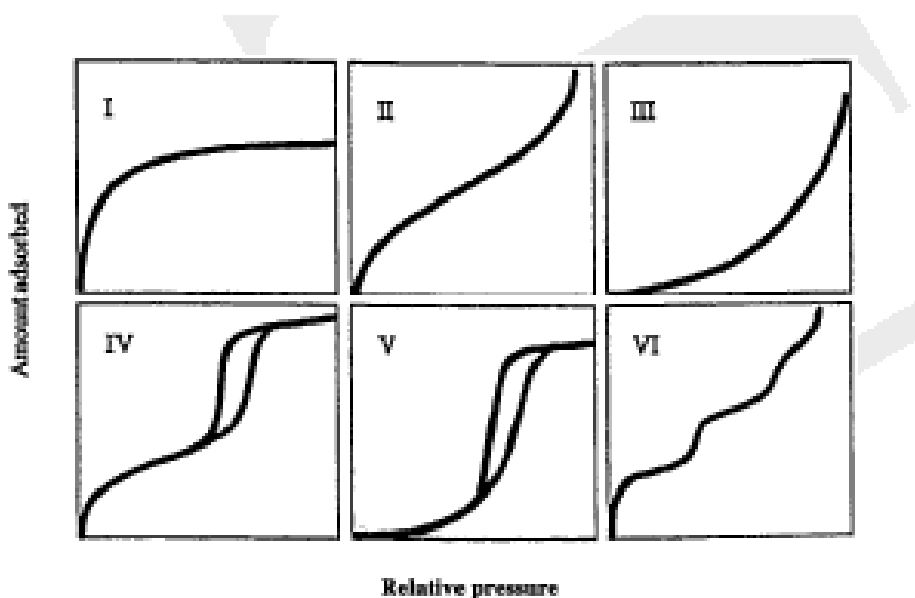


Figura 1 - Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer et al. (1936).
Fonte: STACHIW, R. 2008.

Ainda segundo este mesmo autor, as isotermas de adsorção indicam: como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida; uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá; informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

As isotermas para sólidos microporosos (microporos < 2nm), nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorvato, são normalmente representadas pelo tipo I. Isto acontece porque com estes adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento

completo dos microporos. Ocasionalmente se os efeitos de atração intermolecular são grandes, a isoterma do tipo V é observada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, este muito maior do que o diâmetro molecular do adsorvato (mesoporos: 2 a 50 nm e macroporos: >50nm). Isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros. Nestes sistemas, existe uma progressão contínua com aumento das camadas levando a uma adsorção de multicamadas e depois para condensação capilar. O aumento na capacidade a altas concentrações acontece devido à condensação capilar nos poros de maior diâmetro (RUTHVEN, 1984⁷, citado por MEZZARI, I. 2002).

Os modelos teóricos desenvolvidos para os processos de adsorção consideram que quando duas fases imiscíveis são postas em contato, a concentração da substância em uma das fases é maior na interface da outra que no seu próprio interior. A tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância sobre a superfície de um sólido é característica do processo de adsorção (BOCRIS e REDDY, 1977¹⁰, citado por STACHIW, R. 2008).

a) Isoterma de Langmuir - A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada na superfície do material adsorvedor contendo um número finito de sítios. O modelo desta isoterma segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados. Cada um destes sítios ativos pode acomodar um composto adsorvido e a energia de adsorção de cada espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície (CIOLA, 1981, citado por STACHIW, R. 2008). Pode-se descrever a isoterma de Langmuir conforme a equação 1 ou na forma linearizada, conforme a equação 2 (CAMBUIM, K.B. 2009). Onde: x = quantidade de adsorvato adsorvido (mg), m = massa de adsorvente utilizada (g), q_e = Capacidade de adsorção do material em estudo em mg do adsorvente por g do material adsorvedor (mg/g); q_m = capacidade de adsorção máxima correspondendo a cobertura completa da monocamada (mg/g); b = constante

¹⁰ BOCRIS, J.O.M e REDDY, A.K.N. **Modern Electrochemistry**. Plenum press, New York, v. 1, 1977.

de equilíbrio, relacionada com a energia de adsorção (L/mg) e C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg/L).

$$x/m = q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times b} \times \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

A isoterma falha em muitos aspectos e essas falhas devem-se, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície. No entanto, apesar das limitações, a equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas (MEZZARI, I., 2002).

A forma da isoterma é uma maneira de prever se a adsorção é favorável ou desfavorável (WEBER & CHAKRAVORTI, 1974¹¹, citados por MEZZARI, I. 2002). Os parâmetros podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional, R_L , definido pela equação 3 (HALL *et al.*, 1966¹², citado por MEZZARI, I. 2002), que possibilita avaliar a forma da isoterma, onde C_0 é a concentração inicial da solução (mg/L). O valor de R_L indica o tipo de isoterma, de acordo com a Tabela 1.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (3)$$

Tabela 1 - Fatores de separação adimensional, R_L

Fator de Separação, R_L	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

¹¹ WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K.; *AIChE J.*; v. 20; p. 228; 1974.

¹² HALL, K. R.; EAGLETON, C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*; v. 5; p. 212; 1966.

b) Isoterma de Freundlich - A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas, e não prevê a saturação da superfície (BRANDÃO, P., 2006). O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. Além disso, o modelo de Freundlich não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncavo ao eixo das concentrações (TAVARES e colaboradores, 2003¹³, citados por BRANDÃO, P. 2006). A isoterma do modelo de Freundlich pode ser representada pela equação 4 (CAMBUIM, K.B., 2009) e na forma linearizada pela equação 5. Onde Onde: x = quantidade de adsorvato adsorvido (mg); m = massa de adsorvente utilizada (g); C_e = concentração no equilíbrio (mg/L); q_e = quantidade, em massa, adsorvida no equilíbrio por massa de adsorvente; K' = parâmetro de Freundlich relacionado com a capacidade de adsorção (mg/g) e n = parâmetro de Freundlich relacionado à heterogeneidade do sólido.

O expoente n dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (MEZZARI, I. 2002).

$$x/m = q_e = K' C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K' + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

¹³ TAVARES, C.R.G.; VEIT, M.T.; COSSICH, E.S.; GOMES-DA-COSTA, S.M.; GONZALES, A.M. **Isotermas de adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta**. Anais de IV Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA, Rio de Janeiro – RJ, p. 24-31, 2003.

2.1.2 Biomassa Amilácea como Precursora de CA

2.1.2.1 Biomassa amilácea

Nos últimos anos, a produção de hortaliças (hortaliças fruto, hortaliças herbáceas e hortaliças tuberosas) vem ganhando importância na agricultura paranaense. A participação deste setor no valor bruto da produção, na safra 2006/07, foi de 5%. Este índice seria maior, não fosse o bom momento pelo qual passa a produção de grãos, especialmente soja e milho que, juntas, representam 31% do valor bruto de produção - VBP do Paraná que atualmente é o principal estado produtor de grãos (MOREIRA, M. 2008).

No Paraná, a produção de hortaliças é desenvolvida predominantemente por agricultores familiares e normalmente com limitação de área para o plantio. Optaram por essa atividade porque ela permite a obtenção de maior rentabilidade por área, relativamente à produção de grãos, que exige escala para ser viável economicamente (MOREIRA, M. 2008).

O mercado de hortaliças se caracteriza por uma intensa flutuação de preços, isto em razão do clima que influi no rendimento das lavouras e na qualidade dos produtos. As características de sazonalidade e perecibilidade também têm efeito sobre os preços. Em determinados períodos, a oferta se sobrepõe à demanda e, por isso, muitas vezes o preço fica abaixo do custo de produção, em outros, a oferta é reduzida, ou ausente, sendo necessário trazer produto de outras regiões, o que eleva ainda mais o preço, pois é incluído o custo de intermediação, frete, impostos, etc. Sendo assim, o mercado de hortaliças caracteriza-se por uma troca intensa de mercadorias entre regiões e exige do produtor a busca constante por informações sobre a expectativa de plantio, época de colheita e situação das lavouras em outros Estados (MOREIRA, M. 2008).

O crescimento da produção de hortaliças no Paraná, nos últimos oito anos foi de 62%. Em 2008/09 a produção foi de 2,77 milhões de toneladas em uma área de cerca de 110.000 hectares. Em relação à safra 2007/08 houve um aumento de cerca de 2% na quantidade produzida enquanto a área se manteve praticamente inalterada (MOREIRA, M., 2009).

O Brasil perde, anualmente, mais de US\$ 1,0 bilhão de frutas e hortaliças. As perdas variam grandemente de acordo com a cultura explorada e nível tecnológico empregado. Alguns exemplos de perdas são com a cultura da banana (40%), mamão (30%), batata (24%), tomate (40%) GIOVANNINI, E. 1997¹⁴, citado por Martins, C.R. e Farias,R.M.,2002 e mandioca (32,8%) (MARTINS, C. R. e FARIAS R. M. 2002)

A batata, conhecida no Brasil como batata inglesa é na verdade originária da região dos Andes, na América, aonde vem sendo cultivada a cerca de 7000 anos. Na Europa só foi introduzida no século 16. Esta hortaliça do tipo tubérculo pertencente à família Solanaceae, a mesma do tomate, berinjela, jiló e pimentão. É a terceira fonte de alimento para a humanidade sendo superada apenas pelo arroz e trigo. A batata é pobre em gordura e rica em carboidratos. É fonte importante de fósforo, vitaminas do grupo B, e se destaca como fonte de vitamina C entre os alimentos básicos (www.cnph.embrapa.br/paginas/dicas_ao_consumidor/batata.htm)

A mandioca, (*Manihot esculenta*), é uma planta perene, arbustiva, pertencente à família das Euforbiáceas. A parte mais importante da planta é a raiz. Rica em fécula, utilizadas na alimentação humana e animal ou como matéria prima para diversas indústrias. Originária do continente americano, provavelmente do Brasil, a mandioca já era cultivada pelos índios, por ocasião da descoberta do país (OLIVEIRA, R. 2009).

A produção de mandioca no Brasil foi de 22,6 milhões de toneladas em 2002, ocupando uma área plantada de 1,7 milhões de hectares, com um rendimento médio de 13,3 toneladas de raízes por hectare. Sendo os principais estados produtores: Pará com 17,9%, a Bahia 16,7%, Paraná 14,5%, Rio Grande do Sul 5,6% e Amazonas com 4,3%, que somados representam 59,0% da oferta brasileira de raízes de mandioca CONAB, 2002¹⁵, citado pela EMBRAPA, 2003.

¹⁴GIOVANNINI, E. **Aproveitamento de resíduos da industrialização de frutas**. Agropecuária Catarinense, Florianópolis, v. 10, n. 2, p. 67, jun. 1997

¹⁵ Companhia Nacional de Abastecimento, **Projeção da produção nacional de mandioca**, 2002.

O amido de mandioca tem sido explorado como fonte promissora de etanol para combustível e também os seus tubérculos e cascas quimicamente modificados têm sido utilizados como adsorventes de metais pesados Cu^{+2} , Cd^{+2} e Zn^{+2} (ANTONIO-CISNEROS, C.M.; ELIZALDE-GONZA, M.P., 2009).

Moreno-Pirajána, J.C., Giraldo, L. (2010) produziram carvões a partir de casca de batata e utilizaram como ativante cloreto de zinco, analisando os efeitos das diversas concentrações do agente ativante na porosidade do carvão. Os autores verificaram que a pirólise de casca de batata impregnada com cloreto de zinco produz materiais com uma estrutura porosa bem desenvolvida e altas capacidades de adsorção, tornando possível atingir a área superficial de $1078\text{m}^2/\text{g}$ e poros e volumes tão grandes quanto $0.97\text{cm}^3/\text{g}$.

A produção e caracterização de CA de biomassa amilácea vêm sendo pesquisada no DAQBI_UTFPR_Curitiba, por Bernardes, M.; Assis, L.M. (2011), Karam, B.; Assis, L.M. (2011), Duwe, R.; Assis, L.M. (2011), Capudi, M.; Assis, L.M. (2010) e Vargas Garcia, J.A.; Assis, L.M. (2010), devido à grande disponibilidade de biomassa residual e vocação da região para a produção de CA, com várias empresas do setor.

Secagem da biomassa amilácea - A produção de carvões ativados a partir de biomassa amilácea é uma forma eficiente de retirar os rejeitos da agricultura do ambiente e criar outra fonte de renda para os produtores, ou seja, esta produção tem a característica de ser ambientalmente correta e ainda rentável, o que poderia atrair os produtores. Porém, a secagem do material precursor para que esse possa ser carbonizado é problemática, no caso do carvão produzido por Bernardes (2009), a secagem foi realizada em estufa a 70°C durante 48h. Isto é responsável por um grande consumo de energia, o que pode tornar o processo de produção de carvões ativados dispendioso. Considerando esta preocupação, realizou-se a busca de métodos de secagem que poderiam ser viáveis para os produtores de batata e mandioca, que poderiam secar os resíduos de produção e posteriormente vendê-los para as empresas produtoras de carvão ativado, como a CARBOMAFRA[®] localizada na região de Curitiba.

Existem muitos métodos destinados à desidratação de produtos vegetais, desde os mais avançados direcionados a produção em grande escala, aos mais simples direcionados ao pequeno produtor, como a desidratação solar (mecânica e natural), sala de secagem, forno doméstico e desidratador (BALDWIN, 1999¹⁶, citado por REZENDE, A.A. *et al*, 2007)

Segundo Rezende, A.A. *et al* (2007) vários processos de secagem têm sido desenvolvidos e testados visando melhorar o aproveitamento das condições disponíveis, tanto para matéria prima como para a fonte de energia empregada na secagem. A secagem solar, apesar de barata, tem muitos inconvenientes, dos quais se destaca a forte dependência das condições climáticas, a necessidade de muita mão de obra e ainda de espaço disponível. (MARTINS, 1988¹⁷, citado por REZENDE, A.A. *et al*, 2007). A dependência das condições climáticas, inerente da secagem solar é bem menor em locais de clima semi-árido sem, contudo, poder ser totalmente eliminada. Neste caso, suplementação energética é a solução possível. O biogás, por sua facilidade de produção, principalmente no meio rural e pelo manejo simples e de baixo custo, apresenta-se como uma excelente opção para esta complementação energética (CHAVES, 2001¹⁸, citado por REZENDE, A.A. *et al*, 2007)

Rezende, A.A *et al* (2007) construíram uma unidade energia solar-biogás para a secagem de produtos vegetais e concluíram que é plenamente viável. Tal estudo foi realizado visando buscar uma alternativa econômica, sustentável e ecologicamente viável para que alguns produtores rurais do pequeno sudoeste baiano pudessem obter uma renda complementar por meio de uma unidade de secagem. O fato de utilizar energia limpa e renovável tornou a unidade de secagem mais competitiva, proporcionando um aumento da renda dos produtores e conseqüentemente a melhoria na qualidade de vida das comunidades rurais além de estar em consonância com os objetivos de um desenvolvimento sustentável.

¹⁶ BALDWIN, E. A; *et al*. **Postharvest Biology and Technology**, v. 17, p. 215-226, 1999.

¹⁷ MARTINS, M. A. G. N. - **Alguns Aspectos da Secagem de Frutos Através da Energia Solar**, IN: COLÓQUIO A HORTIFRUTICULTURA ALGARVIA - QUE FUTURO? Livro de actas, Universidade do Algarve. 1988.

¹⁸ CHAVES, M. A **Secagem e Armazenagem de grãos e Frutos**, apostila desenvolvida em CD-ROM para o 11 Simpósio de Engenharia e Alimentos, Feira de Santana -BA, julho de 2001.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 2 apresenta um diagrama esquemático mostrando as etapas do trabalho experimental.

A produção dos carvões ativados (CA) não constava dentre os objetivos deste trabalho, uma vez que estes já haviam sido preparados por Bernardes, 2009. Entretanto ao iniciar os ensaios de caracterização dos CA produzidos por Bernardes, 2009, verificou-se que os resultados não corroboravam com os apresentados pela autora, devido provavelmente a deterioração dos mesmos durante o período de armazenagem, em torno de dois anos. Decidiu-se então pela produção de novos CAs nas mesmas condições estabelecidas por Bernardes, 2009.

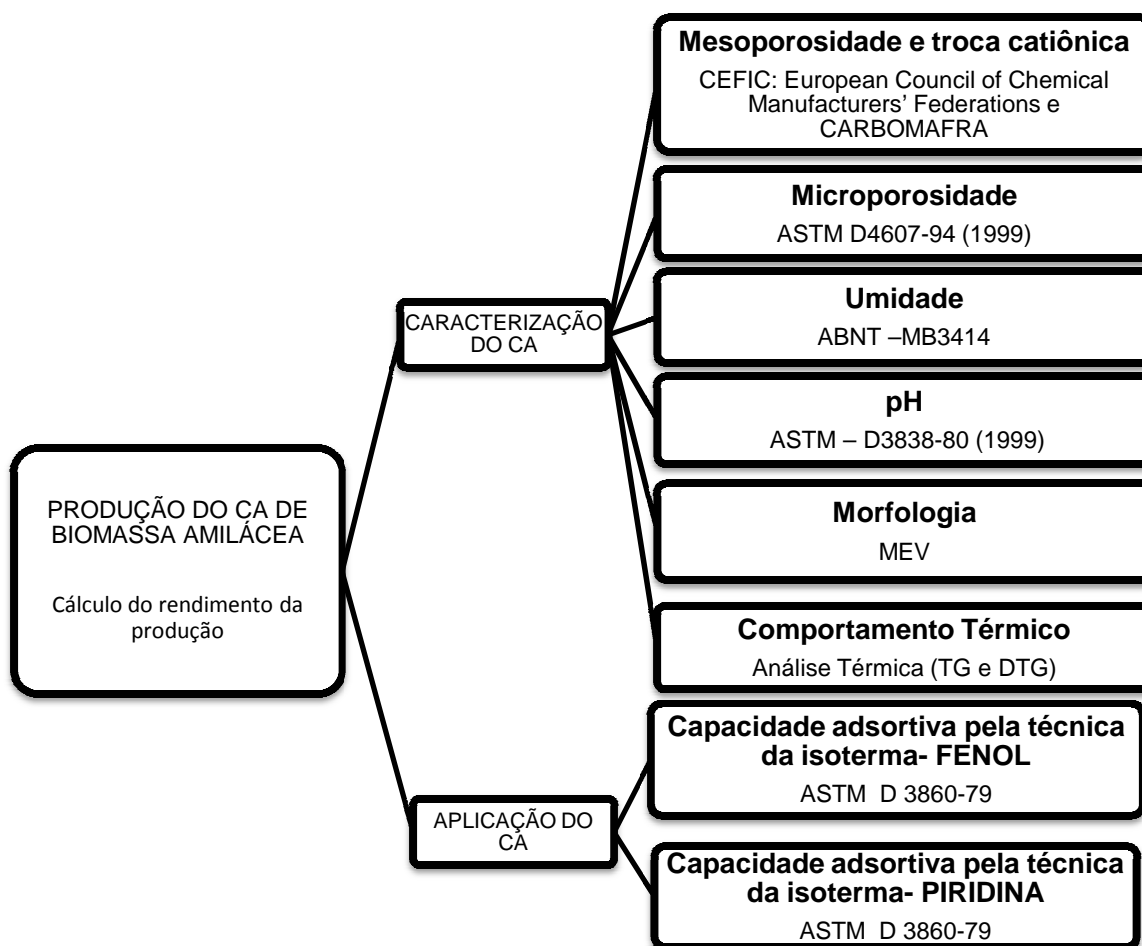


Figura 2 - Diagrama esquemático apresentado as etapas do trabalho experimental.

3.1 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE BIOMASSA AMILÁCEA

Para a produção dos adsorventes em forno microondas, pesaram-se $7,5\pm 0,01\text{g}$ de matéria-prima seca (batata e mandioca) preparada por Bernardes, 2009, e adicionaram-se 5 mL de ácido fosfórico 10% (v/v). A biomassa ficou em contato com o ativante por 10 minutos, sendo posteriormente transferida para um reator cilíndrico de quartzo, o qual faz parte do sistema de pirólise em microondas doméstico construído por Karam, B e Assis, L. M., 2011 (Figura 3).

A amostra foi carbonizada, em atmosfera pobre em oxigênio, durante 20 minutos em microondas doméstico operando com 20% de sua potência nominal informada pelo fabricante de 700 Watts.

Para a carbonização em forno mufla pesaram-se $30,0\pm 0,01\text{g}$ de matéria-prima (batata ou mandioca) em cápsulas de porcelana às quais foram adicionadas 20 mL de ácido fosfórico 10% (v/v). As amostras permaneceram em contato com o ativante durante 10 minutos sendo em seguida transferidas para o forno mufla, previamente aquecido a temperatura de 700°C por 120 minutos, tal como descrito por Bernardes, 2009.

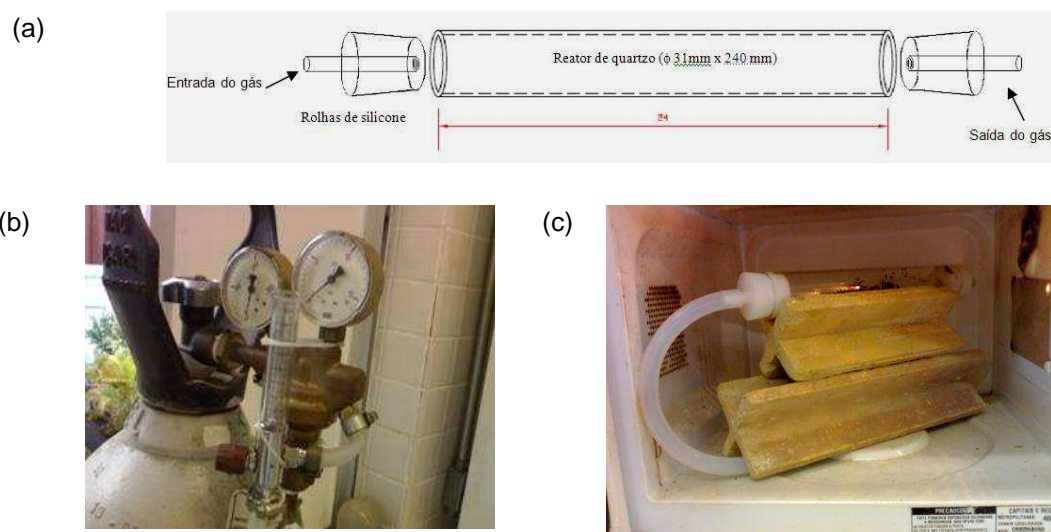


Figura 3 - Desenho esquemático do reator de quartzo (a), fotografia do cilindro de gás inerte com medidor de vazão (b), e fotografia do reator de quartzo sobre o suporte de carbetto de silício na cavidade do aparelho de microondas (c).

FONTE: Karam (2011)

Após serem produzidos, os adsorventes foram lavados com água morna, até que o lixiviado apresentasse pH neutro. Após este procedimento os carvões foram secos em estufa, moídos em moinho de facas e peneirados em uma malha de 100 mesh.

Os rendimentos do processo de produção foram calculados baseando-se nas quantidades de matéria-prima colocadas para a carbonização e nas quantidades de carvão produzido.

A nomenclatura usada para as amostras foi a apresentada à seguir.

BIM700120(10)	CA produzido de batata em forno mufla por 120 min e ativado com ácido fosfórico 10%.
MIM700120(10)	CA produzido de mandioca em forno mufla por 120 min e ativado com ácido fosfórico 10%;
BIμ20(10)	CA produzido de batata em forno de microondas por 10 min e ativado com ácido fosfórico 10%.
MIμ20(10)	CA produzido de mandioca em forno de microondas por 10 min e ativado com ácido fosfórico 10%.
Comercial	Carvão vegetal CB 118 – Indústrias CARBOMAFRA produzido a partir de casca de coco e ativado fisicamente.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PRODUZIDOS

A caracterização do CA foi realizada com vistas na umidade, no pH, na morfologia, na análise de química de superfície, no comportamento térmico e nos indicadores de porosidade. Além disso, como um parâmetro de controle, aplicou-se os mesmo ensaios para o carvão ativado comercial CB-118.

3.2.1 Umidade - ABNT MB-3414 (1991)

Amostras de $2,000 \pm 0,001$ g de cada um dos carvões contidos em pesa-filtros foram levados para a estufa a $130^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 1,5 horas. Posteriormente as amostras foram resfriadas em dessecador e pesadas em balança analítica, sendo em seguida transferidas novamente para a estufa para outros períodos de até 1,5 horas. Quando a diferença entre as pesagens se apresentou menor

que 0,001g, a secagem foi encerrada, obtendo-se também a curva de secagem de forma similar. A equação 6 foi usada para o cálculo da umidade.

$$\%U = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100 \quad (6)$$

Onde: %U= umidade em percentagem base massa úmida, em %

P₁= massa da amostra úmida, em g

P₂= massa da amostra seca, em g

3.2.2 pH - ASTM D-3838-80 (1999)

Amostras de 2,000±0,001g CA seco foram transferidas para erlenmeyers contendo aproximadamente 110 mL de água destilada quente, que foram posteriormente a ebulição por 900±10s. Posteriormente as amostras foram filtradas e resfriadas a 50±5°C, para a determinação do pH com um peagâmetro da marca CE ICEL Manaus pH-2600.

3.2.3 Morfologia

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas pelo Centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Paraná – UFPR. O equipamento utilizado na análise foi um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL modelo JSM 6360 LV, com baixo vácuo e EDS. A análise obteve micrografias de cada um dos adsorventes produzidos, com magnificações de 15000 e 1900 vezes.

3.2.4 Comportamento Térmico

A análise térmica é uma técnica na qual a mudança de massa de uma substância é medida em função da temperatura, quando esta é submetida a uma programação controlada. No caso do presente estudo, a rampa de subida de temperatura programada foi de 10°C/min, em uma faixa de temperatura de 30 a 1000°C em uma atmosfera de nitrogênio.

A análise térmica foi realizada no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas – LAMIR da Universidade Federal do Paraná – UFPR. O equipamento de análise termogravimétrica utilizado na análise é composto basicamente por um forno, uma micro-balança e um sistema de fluxo de gás. O forno opera

dentro de uma faixa específica de temperatura que compreende -170 a 2800°C. A taxa de aquecimento do forno está, em geral, na faixa de 1 a 50 °C/min.

3.2.5 Indicadores de Porosidade

3.2.5.1 Mesoporosidade - Valor de Azul de Metileno

A análise de azul de metileno é importante para a caracterização dos adsorventes carbonáceos, pois infere sobre a estrutura de mesoporosidade. O valor de azul de metileno para carvões geralmente é expresso pela relação entre a massa do corante, em gramas, adsorvido em 100 gramas do CA.

Fez-se a análise através de uma adaptação do procedimento CEFIC: European Council of Chemical Manufacturers' Federations (1986) e CARBOMAFRA, (1999), procedimento este amplamente aplicada em outros trabalhos, como Bernardes, M. (2009); Karam, B.; Assis, L.M. (2011) e Duwe, R.; Assis, L.M. (2011).

Para a análise do valor de azul de metileno após preparadas as soluções de ácido acético (0,25% e 5%) e a solução de azul de metileno (1200mg/L), foi construída uma curva de analítica com 5 pontos, usando um espectrofotômetro de UV-VIS da marca CARY 1E UV-Visible Spectrophotometer (Figura 4), tendo como base o comprimento de onda de 665 nm.

Após o contato das amostras de carvão seco com o corante (1200mg/L), estas são filtradas e as concentrações residuais (equilíbrio) determinadas no espectrofotômetro de UV-VIS.

Obtendo-se os resultados das concentrações das soluções no equilíbrio, estas são subtraídas da concentração inicial, considerando-se os volumes usados. Tais resultados relacionados com a massa das amostras de carvão fornecem o x/m , que foi expresso em gramas de azul de metileno retido em 100 g de carvão.

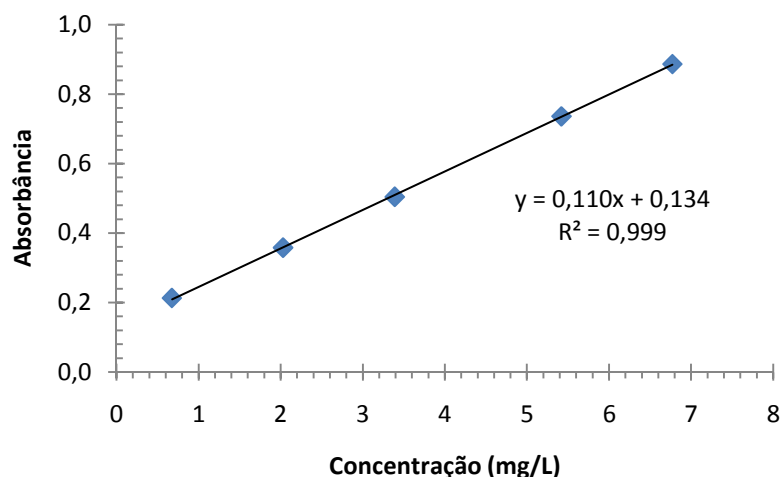


Figura 4 - Curva analítica da solução de azul de metileno.

3.2.5.2 Microporosidade - Número de iodo

A determinação do nº de iodo foi realizada com base na norma ABNT MB-3410.

Primeiramente as amostras foram secas em estufa a $130 \pm 5^\circ\text{C}$ por 3h. Após este tempo pesou-se $1,000 \pm 0,001\text{g}$ de cada uma das amostras de carvão. Estas massas foram então transferidas para erlenmeyers aos quais se adicionou 10 mL de solução de ácido clorídrico 1:5 e agitou-se até que a amostra se tornasse úmida. Levaram-se os erlenmeyers a uma manta aquecedora e deixou-se a solução de carvão e ácido em ebulição por aproximadamente 30s, retirou-se então, os frascos da manta, esperou-se os mesmos resfriarem até temperatura ambiente e adicionou-se 100 mL da solução inicial de iodo. Em seguida agitou-se os erlenmeyers vigorosamente com movimento circulares por 30s e então, filtrou-se a solução, desprezando-se os primeiros mLs e coletando-se o restante em copos de becker.

A concentração do filtrado foi analisada por método titulométrico, no qual pipetaram-se 50 mL do filtrado em erlenmeyers de 250 mL e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio até coloração amarelada. Adicionou-se então, aproximadamente 2 mL de solução indicadora de amido e titulou-se até desaparecimento da coloração azul. Anotou-se o volume total da solução de tiosulfato de sódio utilizado e procederam-se os cálculos necessários.

O número de iodo, em mg/g, foi calculado seguindo-se a equação 7 a seguir:

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,2 \times B \times V_a)}{p} \quad (7)$$

Onde: X/M = número de iodo

A = normalidade da solução de iodo 0,1N (0,05mol/L) multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693

B = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1N (0,05mol/L) multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93

V_a = volume total de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação, em mL

p = massa da amostra de carvão ativado pulverizado em g

3.3. APLICAÇÃO DOS ADSORVENTES PRODUZIDOS

3.3.1 Adsorção de Fenol - Técnica da isoterma

A determinação da Isoterma para o Fenol baseou-se na norma ASTM D 3860-79. Esta norma cobre a determinação da capacidade adsortiva do carbono ativado para a remoção de constituintes indesejáveis de água e águas residuárias.

Primeiramente preparou-se uma curva analítica (Figura 5a) a partir de diluições precisas de uma solução estoque de fenol de 115,1 mg/L. As absorvâncias das diluições foram medidas e a partir delas e das concentrações das mesmas pode-se construir a curva analítica.

Para a confecção da isoterma pesou-se 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5± 0,01g das quatro amostras de adsorventes produzidos em erlenmeyers de 250 mL. Em seguida adicionou-se a estes recipientes, 50 mL da solução estoque de fenol. Os erlenmeyers foram submetidos à agitação em um shaker (150rpm) por 30 minutos. Após este tempo, filtrou-se cada um dos 7 erlenmeyers e leu-se a absorvância da concentração remanescente em 270nm. As concentrações foram calculadas baseando-se na equação da curva analítica construída. A quantidade de fenol adsorvido e a quantidade de fenol adsorvido por massa de carvão foram calculados com base, respectivamente, nas equações 8 e 9 a seguir.

$$X = C_0V - CV \quad (8)$$

$$\frac{X}{m} = (C_0V - CV)/m \quad (9)$$

Onde: C_0 = Concentração dos constituintes antes do tratamento com carvão ativado, mg/L

C = Concentração dos constituintes após o tratamento com carvão ativado, mg/L

V = volume de amostra, L

m = peso de carvão, g

Além das isotermas para os adsorventes produzidos, aplicou-se o procedimento, também, para o carvão ativado comercial. Além disso, após a análise dos resultados verificou-se a necessidade de realizar-se o experimento com massas diferentes das mencionadas acima.

Os dados de concentração remanescentes foram utilizados para se construir um gráfico plotando-se a quantidade de fenol adsorvida por grama de carvão (x/m), em mg/ g de carvão, em função da concentração remanescente (C_e), em mg/L.

As isotermas do modelo de Freundlich foram obtidas, plotando-se os valores de $\log q_e$ em função dos valores de $\log C_e$. A partir das equações das retas obtidas na linearização, pode-se determinar os valores das constantes (Equações 4 e 5) $\log K'$, e conseqüentemente de K' , através dos coeficientes lineares, e os valores de $1/n$, e conseqüentemente de n , através dos coeficientes angulares. O mesmo procedimento foi adotado para o modelo de Langmuir, porém desta vez, plotou-se os valores de $1/q_e$ em função dos valores de $1/C_e$. Neste modelo, a partir dos coeficientes lineares das equações das retas obtidas, pode-se determinar os valores das constantes (Equações 1 e 2) $1/q_m$, e a partir dos valores dos coeficientes angulares, obteve-se os valores de b .

3.3.2 Adsorção de Piridina - Técnica da isoterma

A determinação da Isoterma para a piridina baseou-se na norma ASTM D 3860-79. Esta norma cobre a determinação da capacidade adsortiva do carbono ativado para a remoção de constituintes indesejáveis de água e águas residuárias.

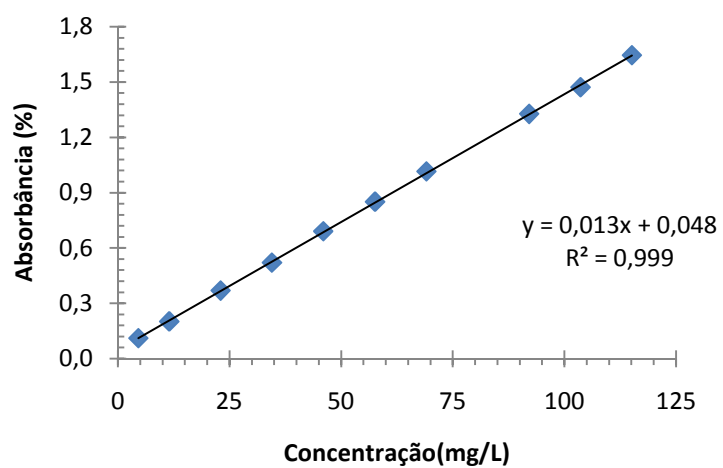
Primeiramente preparou-se uma curva analítica a partir de diluições precisas de uma solução estoque de piridina de 10,65 mg/L. As absorvâncias das diluições foram medidas e a partir delas e das concentrações das mesmas pode-se construir a curva analítica. A Figura 5b a seguir, demonstra a curva produzida.

Para a determinação da isoterma pesou-se 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8;1,0;1,5± 0,01g das quatro amostras de adsorventes produzidos em erlenmeyers de 250 mL. Em seguida adicionou-se a este recipiente, 50 mL da solução estoque de piridina. Os erlenmeyers foram submetidos à agitação em um shaker (150rpm) por 30 minutos. Após este tempo, filtrou-se cada um dos 7 erlenmeyers e leu-se a absorvância da concentração remanescente em 270nm. As concentrações foram calculadas baseando-se na equação da curva analítica construída. A quantidade de piridina adsorvida e a quantidade de piridina adsorvida por unidade de carvão foram calculadas com base, respectivamente, nas equações 8 e 9.

Além das isotermas para os adsorventes produzidos, aplicou-se o procedimento, também, para o carvão ativado comercial. Além disso, após a análise dos resultados verificou-se a necessidade de realizar-se o experimento com massas diferentes das mencionadas acima.

Além disso, foram aplicados para a isoterma da piridina, os modelos de Freundlich e Langmuir, seguindo-se o mesmo procedimento adotado para o fenol.

(a)



(b)

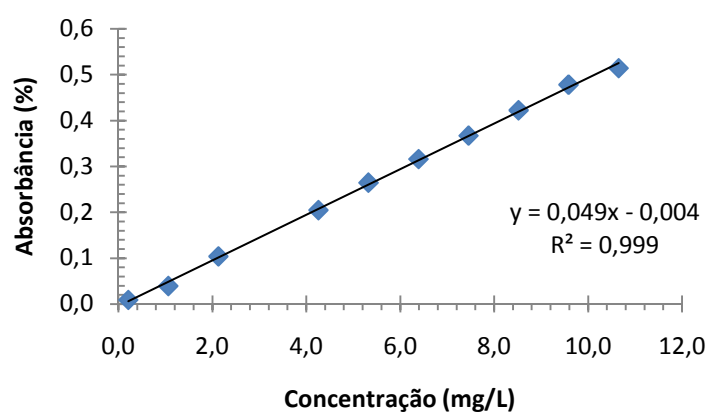


Figura 5 - Curva analítica do fenol em solução aquosa (a) e piridina em solução aquosa (b).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os rendimentos dos experimentos de produção de carvão ativado (CA) de biomassa amilácea (batata e mandioca) em forno mufla e de microondas e também a sua caracterização quanto ao pH, mesoporosidade e microporosidade.

4.1. PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE BIOMASSA AMILÁCEA

Com bases nos resultados apresentados na Tabela 2 verifica-se que os rendimentos estão no mesmo patamar (17 a 26%), isto se deve à origem da matéria – prima (batata e mandioca), que possuem características próximas, além de armazenarem uma grande quantidade de amido e apresentarem elevados teores de água (BERNARDES, 2009). Entretanto, Bernardes, M. (2009), utilizando a mesma matéria-prima (batata e mandioca), obteve rendimentos de 31% para produção em forno mufla e 51% para os produzidos em forno de microondas. Observa-se que os rendimentos em forno mufla são comparáveis aos obtidos neste trabalho. Entretanto os rendimentos para as carbonizações em forno de microondas apresentaram inferiores, devido provavelmente as mudanças na configuração do reator de pirólise.

Tabela 2 - Valores de rendimento de produção dos carvões ativados, de pH, mesoporosidade e microporosidade.

Tipo do Forno	Amostra CA	R (%) ± E	pH ± 1,0	Porosidade	
				Mesoporosidade	Microporosidade
				IAM (g/cg [*]) ± E	nº de Iodo (mg/g ^{**}) ± E
Mufla	BIM700120(10)	25±2,4	6,0	78,9±6,85	223,1±15,37
	MIM700120(10)	23±0,84	3,2	70,4±0,86	508,1±14,14
Microondas	Blμ20(10)	26±3,2	6,1	17,6±2,50	269,0±18,27
	MIμ20(10)	17±3,1	5,6	43,2±3,46	383,5±21,72
-	Comercial	-	10,3	167,9±1,46	781,2±11,08

R = rendimento da pirólise, IAM = índice de azul de metileno, n de iodo = número de iodo e E = erro.
^{*}CEFIC: European Council of Chemical Manufacturers' Federations (1986) e CARBOMAFRA, (1999).
^{**}ABNT MB-3414 (1991).

Quando comparado com a produção de CA de outras matérias-primas, verifica-se que existe grande variabilidade de rendimentos de produção, devido a vários fatores, tal como a forma de ativação. CAMBUIM, K. (2009) produziu CAs de endocarpo de coco e obteve rendimentos de aproximadamente 13,6% para CA com ativação químico-física e 44% para CA ativados quimicamente com ácido fosfórico.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PRODUZIDOS

4.2.1 Umidade

Existe grande importância na remoção da umidade dos carvões ativados, pois a molécula de água ocupa a superfície ativa do sólido, reduzindo a atividade.

A umidade dos CA preparados e armazenados até o uso foi de 6,00 e 11,00%, para os carvões produzidos a partir de batata e mandioca em forno de microondas, respectivamente, e 6,93 e 5,07%, para os carvões produzidos a partir de batata e mandioca em forno mufla. O carvão ativado comercial (CB 118) apresentou uma umidade de 16,34%.

Determinada a umidade total de cada das amostras, construiu-se curvas de secagem (Figura 6), para acompanhar melhor o processo de secagem.

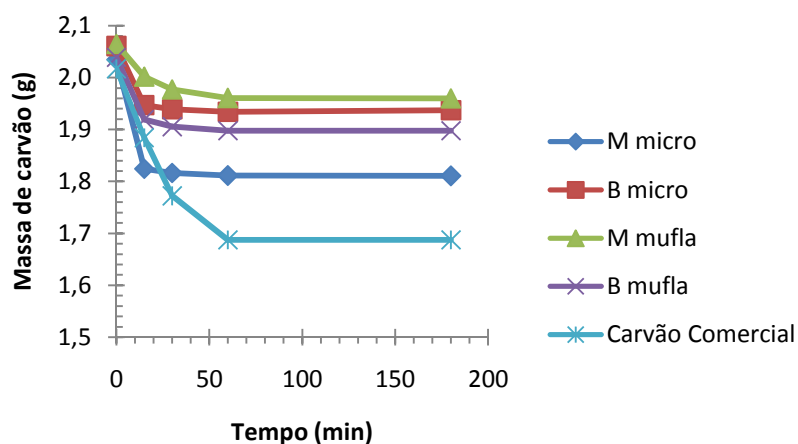


Figura 6 - Curvas de secagem para os adsorventes produzidos e para o carvão comercial.

A partir da análise das curvas de secagem dos carvões ativados e do carvão comercial, pode-se afirmar que o carvão comercial possui maior umidade que os adsorventes produzidos neste estudo, pois se considerando que analisaram-se os carvões com, aproximadamente, a mesma massa inicial, o carvão comercial é o que apresenta menor massa ao final do experimento.

Além disso, outra afirmação que pode ser feita é a de que todos os carvões produzidos neste trabalho, já se encontravam completamente secos, antes do tempo necessário para a secagem do carvão comercial (60min), pois a partir deste tempo não se evidenciou nenhuma queda significativa nas massas dos adsorventes.

4.2.2 pH

Os adsorventes carbonáceos apresentam características ácido – base, que são resultantes da oxidação da superfície do material de origem, além de dependerem do histórico de carbonização, como por exemplo, da temperatura que foi empregada na produção e a forma de ativação escolhida (química ou física). Dependendo da superfície do CA, ou seja, se esta é básica ou ácida, podem-se determinar algumas características dos adsorventes como suas propriedades adsorptivas e também suas reações de decomposição (BANSAL, E.C.;GOYAL,M. 2005).

São produzidos carvões ativados com superfícies básicas quando as matérias-primas são pirolisadas em temperaturas próximas a 1000°C, sob vácuo ou em uma atmosfera inerte. Os CAs com superfícies ácidas são formados quando o material de origem é pirolisado na presença de oxigênio e em temperaturas maiores que 400°C, (características estas apresentadas para os adsorventes produzidos neste trabalho). Estas superfícies ácidas dão ao carvão ativado uma característica hidrofílica, polar e estão associadas com grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos. Então, tais CA possuem uma maior quantidade de oxigênio em sua superfície. (BANSAL, E.C.;GOYAL,M. 2005).

Analisando os valores de pHs encontrados para os quatro adsorventes produzidos pode-se dizer que o carvão produzidos a partir de mandioca em forno mufla é o que possui a maior quantidade de átomos de oxigênio em sua

superfície, pois foi o adsorvente que apresentou o menor valor de pH, e que os CAs produzidos de batata tanto em forno de microondas como em forno mufla apresentam uma quantidade de átomos de oxigênio parecida, já que estes apresentaram os mesmo pHs.

Os CAs obtidos neste trabalho foram produzidos em temperatura de 700°C e com ativação ácida, o que corrobora com os resultados obtidos por GUIMARÃES, I. (2006)

4.2.3 Microporosidade e Mesoporosidade

Os resultados dos testes do azul de metileno e número de iodo dos CA estão apresentados na Tabela 2.

Considerando os diferentes precursores (mandioca e batata), verifica-se que os CAs de mandioca (mufla: $508,1 \pm 14,14$ e microondas: $383,5 \pm 21,72$ mg/g) apresentam número de iodo superiores aos obtidos com os CAs de batata (mufla: $223,1 \pm 15,38$ e microondas: $269,0 \pm 18,27$ mg/g). Para a mesoporosidade, os resultados superiores encontram-se nos carvões de mandioca (mufla: $70,4 \pm 0,86$ e microondas: $43,2 \pm 3,46$), já que na média, os números de iodo dos adsorventes de batata apresentaram-se menores (mufla: $78,9 \pm 6,85$ e microondas: $17,60 \pm 2,50$).

Quanto às formas de carbonização (mufla e microondas) pode-se observar que para os valores de mesoposidade os CAs de forno mufla apresentaram-se superiores (mandioca: $70,4 \pm 0,86$ e batata: $78,9 \pm 6,85$) aos CAs de forno de microondas (mandioca: $43,2 \pm 3,46$ e batata: $13,6 \pm 3,12$). Já em relação à microporosidade, pode-se verificar que os adsorventes produzidos em forno mufla apresentam valores médios de número de iodo (mandioca: $508,1 \pm 14,14$ e batata: $223,1 \pm 15,38$) maiores que aquelas produzidos em forno de microondas (mandioca: $383,5 \pm 21,72$ e batata: $269,0 \pm 18,27$).

Os número de iodo de CA geralmente se encontram na faixa de 448 a 1134 mgI_2/g de CA. Os resultados aqui descritos estão dentro dessa faixa e aproximam-se dos valores publicados por Mocelin, C. (2007), para CA de Iodo

de esgoto : 448 a 676 $\text{mg l}_2/\text{g}$ de CA, Benadjemia, M. (2011), para Ca de alcachofra : 1134 a 852 $\text{mg l}_2/\text{g}$ de CA. Entretanto, deve-se levar em consideração que são matérias-primas diferentes e que por isso resultam em CAs com diferentes características. Além disso, a qualidade dos adsorventes deve ser determinada pelo conjunto de suas características, não apenas por valores isolados.

4.2.4 Morfologia

As fotomicrografias dos carvões estão apresentadas na Figuras 7. O tamanho e distribuição dos poros em um CA depende do material de origem e também das condições e métodos aplicados na produção dos mesmos. Os poros apresentados nas figuras variam de 0,60 μm a 0,11 μm , e podem ser classificados como macroporos. Estes não estão ligados diretamente ao processo de adsorção porque apresentam uma baixa contribuição para a área superficial dos CAs, quando comparada com a contribuição apresentada pelos microporos. Porém macroporos são importantes, porque servem como canal de transporte dos adsorvatos para os mesoporos e conseqüentemente para dentro dos microporos.

A Figura 8 mostra uma fotomicrografia, com ampliação de 15000 vezes, onde se pode observar os detalhes do adsorvente produzido a partir de batata em forno de microondas, e também o que foi considerado como poro na interpretação dos resultados obtidos.

4.2.6 Comportamento Térmico

A Figura 9 apresenta o comportamento térmico dos CA quando aquecidos até 1000°C a uma taxa de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio.

Verifica-se em todos os termogramas um pico endotérmico, em torno de 100°C com perdas de massas que variaram de 5 a 11% : M μ 20(10) - 6%, B μ 20(10) - 5%, MIM700120(10) - 11%, BIM700120(10) - 6%, provavelmente de água e outras substâncias sorvidas no CA. As perdas foram comparáveis para todas as amostras, exceto a amostra de CA produzido em forno mufla, que perdeu 11% de sua massa.

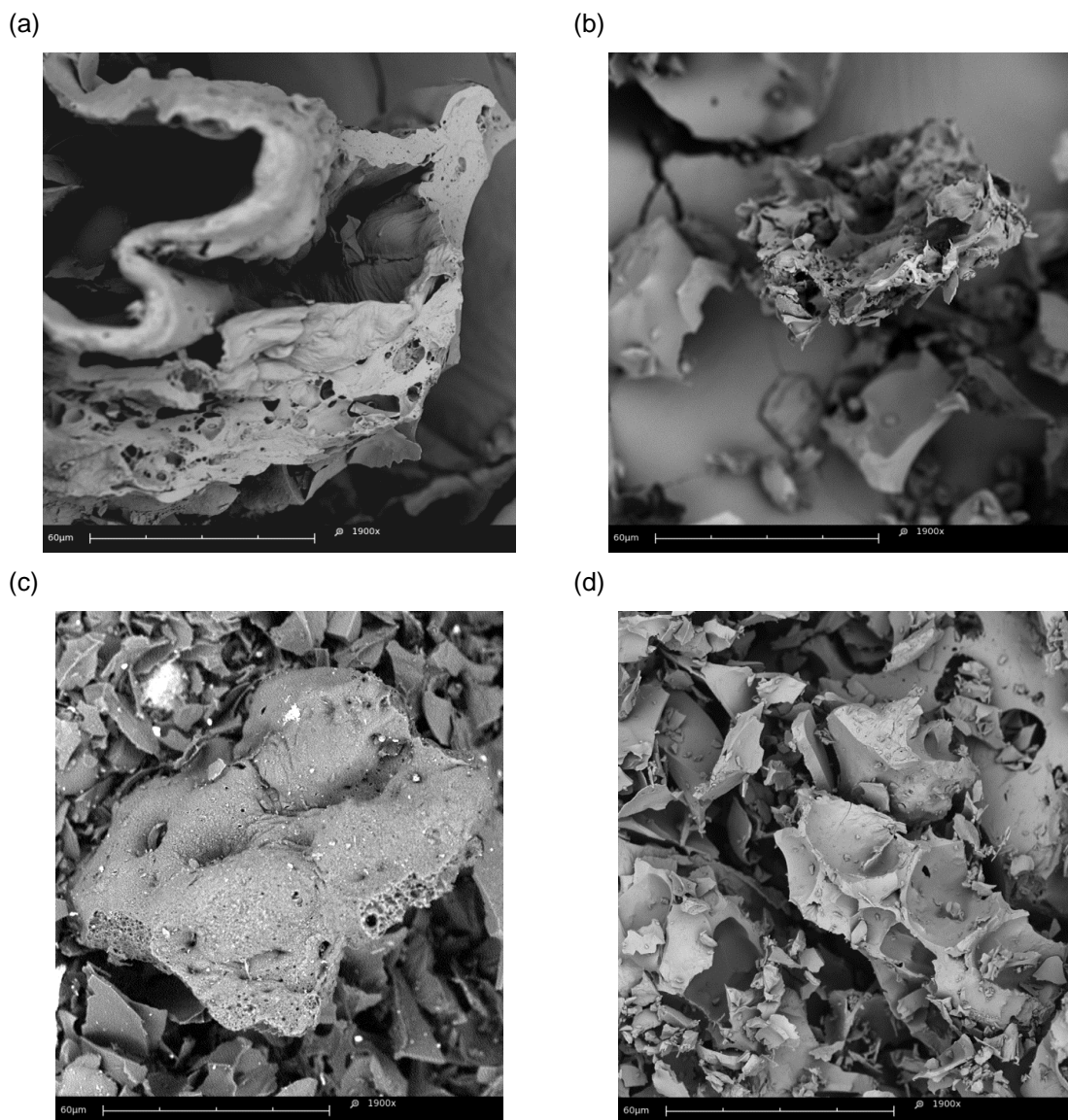


Figura 7 - Fotomicrografias dos carvões: batata em forno de microondas - aumento de 1900x, barra de escala de 60µm (a) e em forno mufla - aumento de 1900x, barra de escala de 60µm (b); mandioca em forno de microondas - aumento de 1900x, barra de escala de 60µm (c) e em forno mufla – aumento de 1900x, barra de escala de 60µm (d).

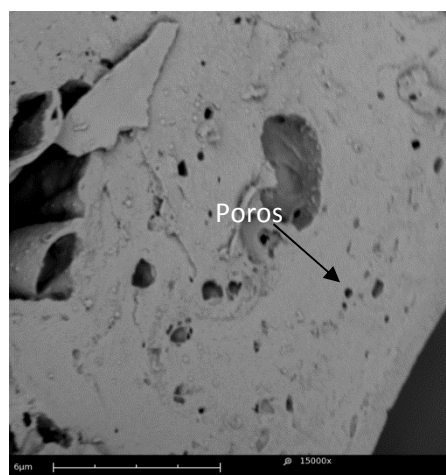


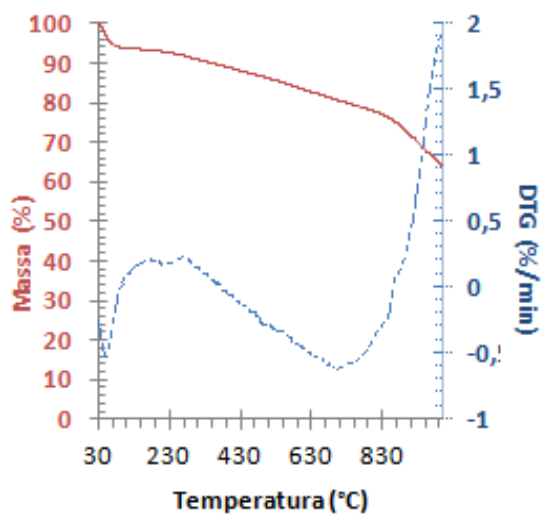
Figura 8 - Fotomicrografias do carvão de batata de forno de microondas - Detalhe dos poros observados. aumento de 15000x, barra de escala de 6µm.

Verifica-se que as primeiras perdas do carbono volátil ocorreram na faixa de temperaturas de 70 - 850°C. Os CA produzidos em microondas M μ 20(10) e B μ 20(10) perderam 18 e 22% de massa, respectivamente. As amostras produzidas em forno mufla tiveram comportamento térmico distinto. A amostra MIM700120(10) perdeu 5% de massa na faixa de 85 - 535°C e a amostra BIM700120(10) perdeu 12% de massa na faixa de 75 - 850°C. Todas as amostras tiveram uma segunda perda de carbono estrutural, restando no final a 1000°C em atmosfera de nitrogênio aproximadamente 60% de CA, exceto para M μ 20(10) com 66%.

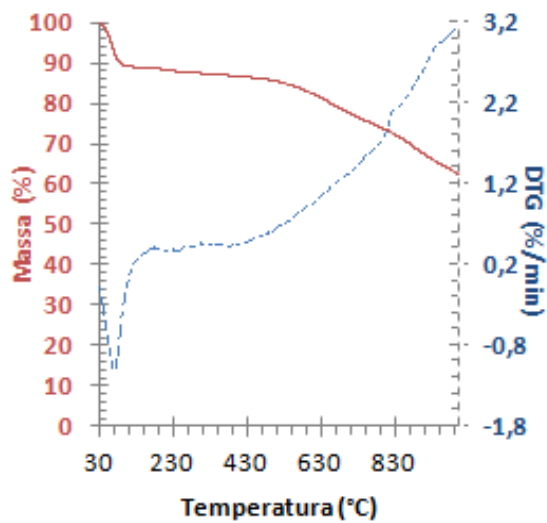
Outra observação que pode ser feita é a de que as matérias-primas estavam completamente carbonizadas, pois caso contrário haveria uma grande perda de massa na faixa de 300°C a 320°C (temperatura na qual o amido apresenta a maior perda de massa em uma análise de comportamento térmico).

CAMBUIM, K. (2009), realizando a análise térmica de carvões ativados quimicamente com H₃PO₄, obtidos a partir de casca de coco, obteve a temperatura de 93,28°C para a perda de água e observou também, após 600°C, uma queda significativa na massa do CA analisado, relacionado à decomposição de grupos fenólicos (decomposição do carbono estrutural). Estes resultados, quando comparados com os apresentados anteriormente, demonstram que os CAs produzidos a partir de batata e mandioca, apresentam uma maior estabilidade térmica em relação àqueles produzidos por CAMBUIM, K. (2009), pois as temperaturas apresentadas por este autor, para a decomposição de carbono estrutural, são inferiores aos valores encontrados neste trabalho.

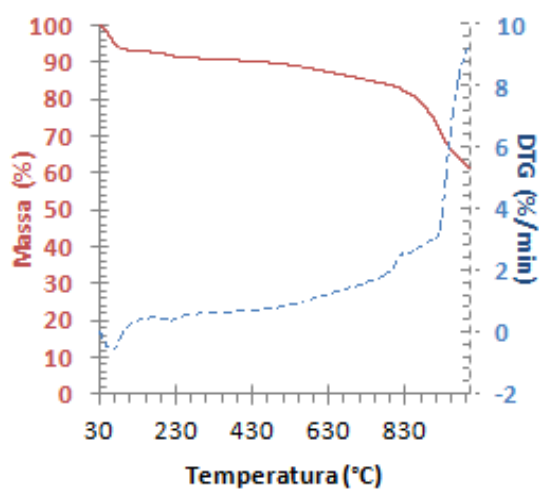
(a)



(b)



(c)



(d)

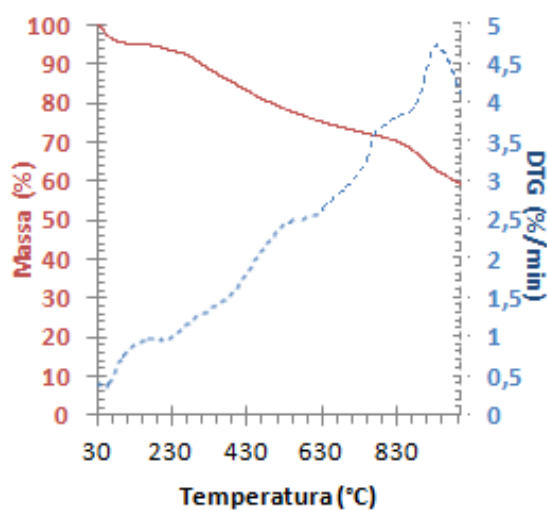


Figura 9 - Curvas da TG e DTG. (a) carvão MI μ 20(10) (b) carvão MIM700120(10) (c) carvão BIM700120(10) (d) carvão BI μ 20(10).

4.3. APLICAÇÃO DOS ADSORVENTES PRODUZIDOS

4.3.1 Adsorção de Fenol - Técnica da isoterma

Os fenóis são geralmente considerados entre os mais perigosos poluentes orgânicos em efluentes da refinaria e são altamente tóxicos mesmo em baixas concentrações. Além disso, a presença de fenol em águas naturais pode levar à formação de substâncias tóxicas ou outras substâncias substituindo compostos durante os processos de desinfecção e oxidação. O fenol é um composto do combustível, que é muito solúvel em água (84g/L a 20°C¹⁹), óleos, carvão dissulfeto e numerosos solventes orgânicos. O fenol foi registrado como um dos poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA), com um limite permitido de 0,1 mg/L em águas residuais.(EL-NAAS, M.H., AL-ZUHAIR, S., ALHAIJA, M.A., 2010).

A Figura 10 apresenta as isotermas de adsorção de fenol nos CAs de biomassa amilácea. Verifica-se que os CAs de mandioca (Figura 10a e 10c) apresentaram valores da relação x/m superiores aos apresentados pelos CA de batata (Figura 10b e 10d).

Em termos percentuais a taxa de remoção de fenol pelos carvões de mandioca foram de 93,0% (MI μ 20(10) e 98% MIM700120(10)). Para os carvões de batata foram de 43,5% (BI μ 20(10) e 93% BIM700120(10)). Tais resultados estão no mesmo patamar dos resultados obtidos com carvão ativado comercial CB118, em torno de 100%, exceto para o CA de batata produzido em forno de microondas. Isto indica que o processo de adsorção com os CAs produzidos neste trabalho foi eficiente para a remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas. Tais resultados se assemelham também a alguns valores encontrados na literatura como por exemplo, o valor de 94% de eficiência de remoção, obtido por Ozkaya, B. (2005) e o valor de 70% de remoção publicado por Rodrigues, L.A. et al (2011), em um estudo com adsorventes produzidos a partir de sementes de abacate.

¹⁹ Registro de CAS RN 108-95-2 na Base de Dados de Substâncias GESTIS do IFA, acessado em 20 de novembro 2011.

Os resultados dos ensaios de adsorção de fenol nos CAs obtidos em mufla, que apresentaram os melhores resultados para cada um dos precursores, foram utilizados para verificar a adequação aos modelos de Langmuir e Freundlich. Tais modelos são os mais utilizados quando se estuda o processo de adsorção de um sistema sólido-líquido (STACHIW, 2009).

A Figura 11 apresenta as isotermas linearizadas obtidas, assim como as equações da linha de tendência e os valores dos coeficientes de correlação (R^2). Tabela 3 apresenta os valores calculados para os parâmetros dos modelos de Freundlich e de Langmuir.

Observa-se que para os dois CAs analisados o modelo mais adequado é o de Freundlich, pois este modelo apresentou maior valor de R^2 (MIM700120(10): 0,8998 e BIM700120(10):0,9196) que o modelo de Langmuir (MIM700120(10): 0,8127 e BIM700120(10): 0,8786). Além disso, quando atenta-se para os valores encontrados para o fator de separação adimensional (R_L do MIM700120(10):0,30 e R_L do BIM700120(10):0,30), no modelo de Langmuir, pode-se afirmar que ambos os carvões testados, são considerados como favoráveis à adsorção, pois apresentam este valor entre 0 e 1.

A Tabela 3 mostra que o CA produzido a partir de mandioca é o que apresenta maior afinidade entre o adsorvato (fenol) e o adsorvente (CA), isto porque o valor de $1/n$ para este carvão (0,97) foi menor do que o apresentado para o CA produzido a partir de batata (1,24) em forno mufla. Outro fator que merece atenção é o valor maior que 1 (1,03), apresentado pelo CA de mandioca, para a constante de Freundlich que indica a eficiência do processo de adsorção (n), este valor indica que a adsorção ocorre em multicamadas.

Porém, em contrapartida dos resultados discutidos anteriormente, pode-se perceber que o valor de K' é maior para o CA de batata (2,58), indicando assim, que este carvão é o que possui a maior capacidade de adsorção de fenol.

A U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA), citada por Metcalf & Eddy, Inc (2003), desenvolveu isotermas de adsorção para uma variedade de compostos tóxicos, entre eles o fenol. Os dados publicados pela EPA mostram que o valor da constante $1/n$, do fenol, é 0,54, valor este abaixo dos

encontrados por este estudo, mostrando assim, que o CA avaliado pela agência possui maior afinidade com o adsorvato (fenol).

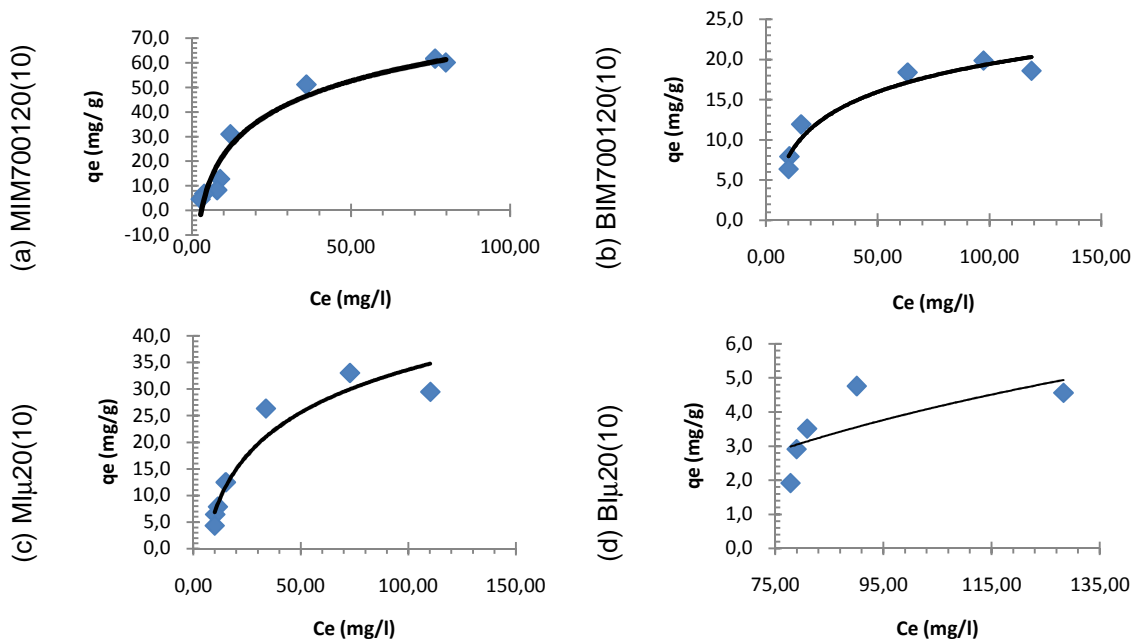
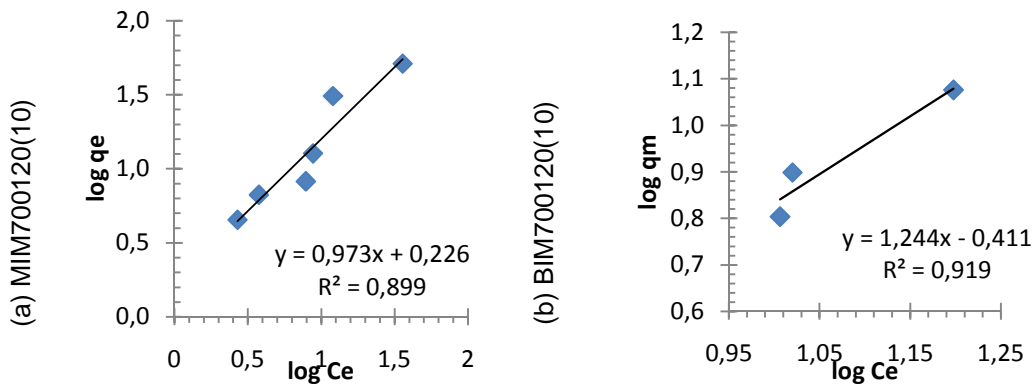


Figura 10 - Isothermas da adsorção do fenol em carvão ativado de biomassa produzido em forno mufla, sendo (a) mandioca, (b) batata e forno de microondas, sendo (c) mandioca e (d) batata

MODELO DE FREUNDLICH



MODELO DE LAGMUIR

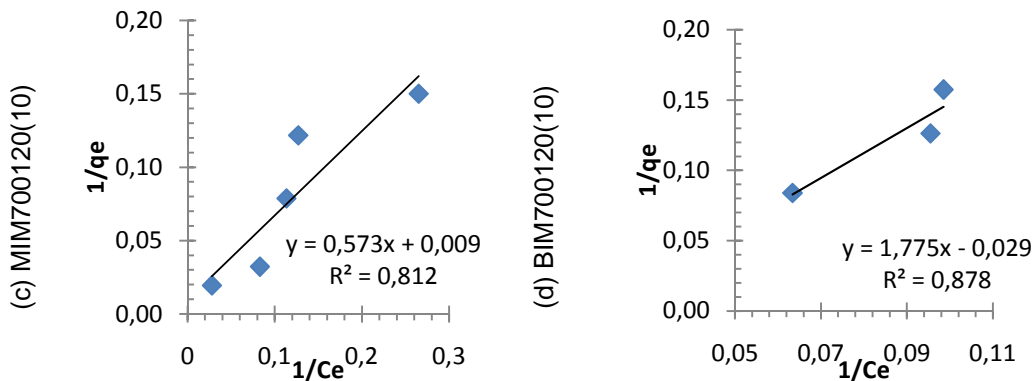


Figura 11 - Isothermas de adsorção do fenol em carvão de forno mufla usando o modelo de Freundlich, sendo: (a) CA de mandioca, (b) CA de batata e modelo de Langmuir, sendo: (c) CA de mandioca e (d) CA de batata.

Tabela 3 – Estimativas das constantes calculadas para os modelos de Freundlich e de Langmuir (fenol).

	Isoterma de Freundlich			Isoterma de Langmuir		
	K	n	1/n	q_m	b	R_L
Mandioca	1,68	1,03	0,97	103,09	0,02	0,30
Batata	2,58	0,80	1,24	33,56	0,02	0,30

Al-Bahrani e Martin (1976), citados por COONEY, D.O.(1998), aplicando o modelo de Langmuir, para a isoterma do fenol em CA 12/40 mesh (Calgon CAL) encontraram 158,0 mg/g para o valor de q_m . Quando se compara este valor com o obtido neste trabalho, para o CA de mandioca de forno mufla (103,09), pode-se afirmar que os adsorventes produzidos assemelham-se aos testados por Al-Bahrani e Martin (1976) no que diz respeito à capacidade de adsorção máxima de fenol (q_m)

Rodrigues, L. et al (2011), testando carvões ativados obtidos a partir de sementes de abacate obteve, na temperatura de 298K, para as constantes de Langmuir, os seguintes valores: q_m igual a 90 e b igual a 0,041. Quando comparados com os valores obtidos por este trabalho, pode-se afirmar que o CA produzido a partir de mandioca em forno mufla possui maior capacidade de adsorção máxima de fenol, pois apresentou o valor de q_m maior (103,09).

Kilic, M.; Apaydin-Varol, E.; Pütün, A. (2011) aplicando os modelos das isotermas de Freundlich e Lagmuir para carvões ativados produzidos a partir de resíduos de tabaco, e ativados quimicamente com KOH, obteve os seguintes valores para as constantes de Freundlich: K' igual a 134,64 e $1/n$ igual a 3,23. Quando comparam-se tais valores com os encontrados neste trabalho pode dizer que os CA produzidos por Kilic, M. et al (2011), possuem maior capacidade de adsorção de fenol, pois apresentaram maior valor de K, porém são adsorventes com menor afinidade entre o fenol e o carvão ativado, isto porque, apresentaram valor de $1/n$ maior (3,23) que o encontrados para os carvões produzido a partir de batata e mandioca em forno mufla (1,24).

4.3.2 Adsorção de Piridina – Técnica da isoterma

A piridina é um líquido incolor, volátil, inflamável e tóxico que exala um odor desagradável quando presente em águas residuais, além de ser uma substância totalmente miscível em água²⁰. Este composto é amplamente utilizado como solvente em tintas e é um intermediário na fabricação de inseticidas, herbicidas, têxteis, combustíveis, medicamentos, vitaminas, corantes, e adesivos. Devido à sua vasta gama de aplicações, a sua presença em águas residuais tem aumentado ao longo dos últimos anos. A piridina e seus derivados são muito tóxicos para a vida aquática e humanos, e sua remoção é de grande importância para prevenir doenças e evitar a poluição ambiental (OCAMPO-PEREZ, R. *et al*, 2010).

A Figura 12 apresenta as isotermas de adsorção da piridina nos CA de biomassa amilácea e mostra que os carvões feitos a partir de mandioca, apresentaram maiores valores de mg de piridina adsorvida por g de carvão utilizado (x/m). Outro resultado interessante, é que o valor de x/m , para esses mesmos carvões produzidos de mandioca em forno mufla e em forno microondas, apresentaram-se praticamente iguais (5,47mg/g de carvão para o adsorvente produzido em forno de microondas e 5,39mg/g de carvão para o adsorvente produzido em forno mufla). Estes resultados demonstram que, no que diz respeito à adsorção de piridina em soluções aquosas, carvões ativados, produzidos a partir de mandioca, tanto em mufla como em forno de microondas, possuem praticamente a mesma eficiência.

No que diz respeito aos percentuais de remoção máximos de piridina, os valores apresentados pelos carvões de mandioca foram de 69,67% (CA microondas) e 70,26%(CA mufla). Para os carvões de batata foram de 53,12 (CA microondas) e 75,69% (CA mufla). Tais resultados demonstram que os adsorventes que foram produzidos de formas semelhantes, apresentaram resultados semelhantes também, como por exemplo, os valores de 75,69% e 70,27% para carvões preparados, respectivamente, a partir de batata e mandioca, em forno mufla. Entretanto os valores encontrados são inferiores

²⁰ Registro de CAS RN 110-86-1na Base de Dados de Substâncias GESTIS do IFA, acessado em 20 de novembro 2011.

aos valores de porcentagem máxima de remoção do carvão comercial (91,02%).

Os valores encontrados neste trabalho se assemelham aos encontrados na literatura como por exemplo, o valor publicado por Lataye, D.H.; Mishra, I.M.; Mall, I.D. (2007), que encontraram porcentagens entre 79,5% e 84% de remoção.

Comparando-se os resultados de remoção máxima de piridina, com os obtidos para a remoção máxima de fenol, pode-se dizer que a adsorção de piridina em CAs produzidos a partir de biomassa amilácea é menor que a adsorção de fenol nestes mesmos adsorventes. Este fato se deve a vários fatores, entre eles a característica de menor solubilidade em água do fenol do que a apresentada pela da piridina. Esta menor solubilidade faz com que as moléculas do adsorvato (fenol) tenham maior afinidade com a superfície do carvão do que com a solução aquosa, retirando-se assim estas moléculas do meio. Além disso, os CAs produzidos neste trabalho ativados quimicamente com ácido fosfórico, apesar de terem sido lavados, continuaram apresentando pHs baixos. O valor de pH baixo faz com ocorra a ionização de substâncias como a piridina, ou seja, substâncias que contenham grupos NH_3 , estes passam a se configurar na forma de NH_3^+ . Este fenômeno aumenta a quantidade de cargas na solução, resultando em uma repulsão entre as moléculas adsorvidas, já que estas apresentam a mesma carga, e conseqüentemente uma menor remoção deste tipo de composto da solução.

Como, constatou-se que os melhores adsorventes, para a remoção de piridina, eram os produzidos a partir de mandioca, aplicou-se aos dados, referentes a estes carvões, os modelos de isoterma de Freundlich e de Langmuir. A Figura 13 a seguir, mostra as isotermas obtidas, assim como as equações da linha de tendência e os valores dos coeficientes de correlação (R^2).

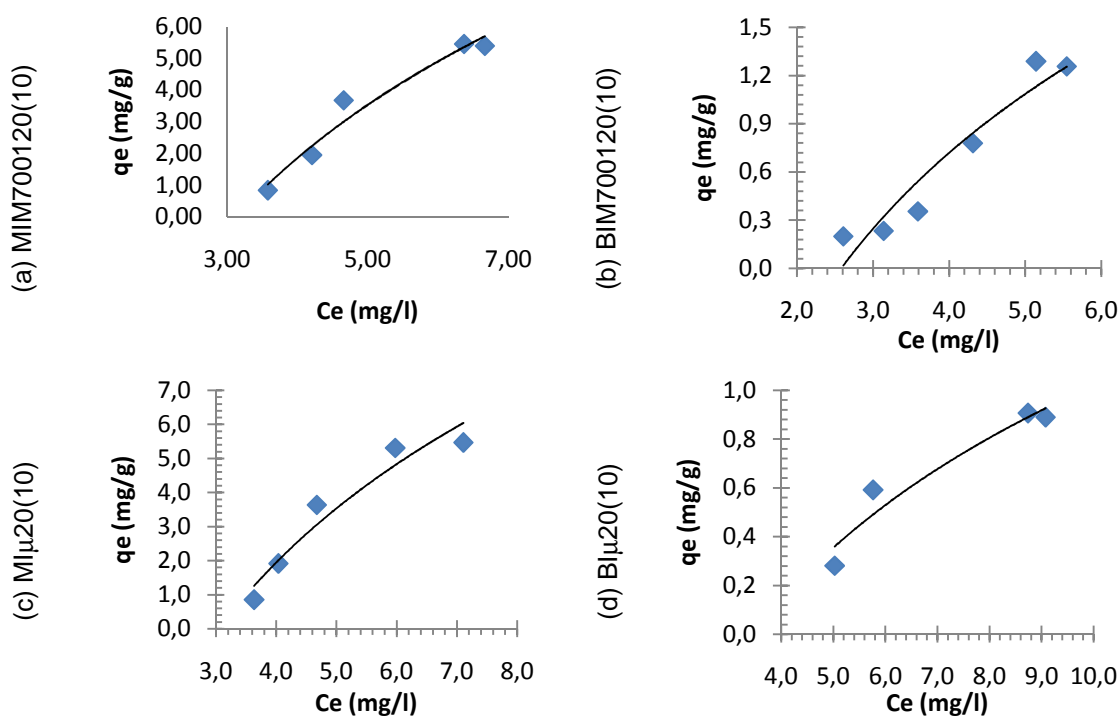
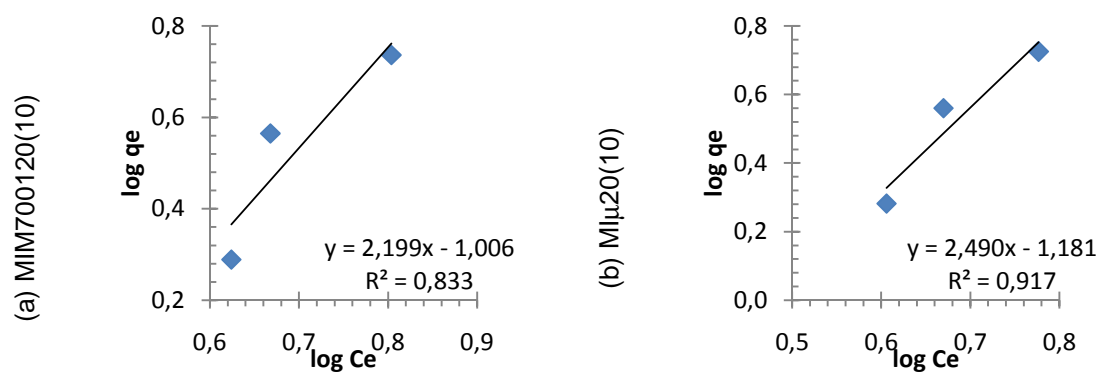


Figura 12 - Isothermas de adsorção da piridina em CA de biomassa produzido em forno mufla, sendo (a) mandioca, (b) batata e forno de microondas, sendo (c) mandioca e (d) batata.

MODELO DE FREUNDLICH



MODELO DE LANGMUIR

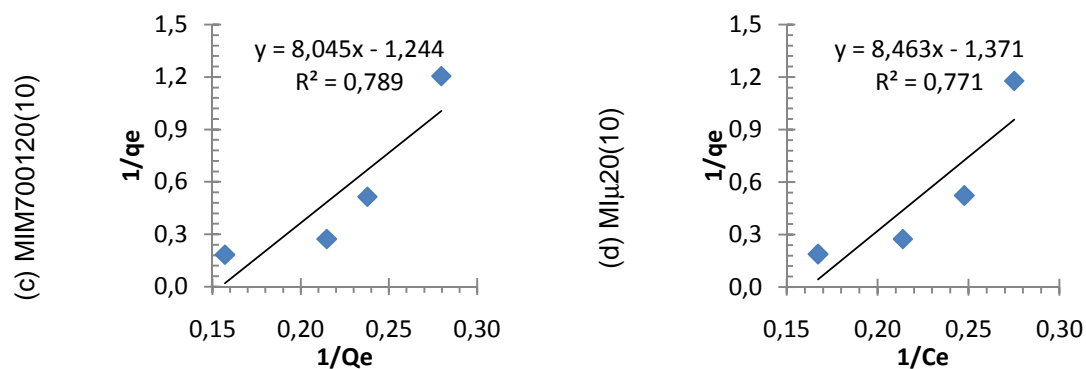


Figura 13 - Isotherma de adsorção da piridina em carvão ativado de mandioca usando o modelo de Freundlich, sendo (a) CA forno mufla, (b) CA forno de microondas e modelo de Langmuir, sendo (c) CA forno mufla e (d) CA forno de microondas.

A Tabela 4 mostra as constantes dos modelos calculadas, e através da análise da mesma pode-se perceber que os CAs produzidos a partir de mandioca, tanto em forno mufla quanto em forno de microondas, apresentam a mesma afinidade entre o adsorvato (piridina) e o adsorvente (CA), isto porque o valor de $1/n$ para estes carvões foi aproximadamente igual (MIM700120(10): 2,20 e MIM20(10): 2,49). Além disso, pode-se dizer que o CA de forno de microondas é o que apresenta a maior capacidade de adsorção de piridina, pois apresentou valor de K maior (15,18).

Tabela 4 – Estimativas das constantes calculadas para os modelos de Freundlich e de Langmuir (piridina).

	Isoterma de Freundlich			Isoterma de Langmuir		
	K	n	$1/n$	q_m	b	R_L
Mufla	10,16	0,45	2,20	0,80	0,15	0,35
Microondas	15,18	0,40	2,49	0,73	0,16	0,34

Os dados da Figura 13, assim como os valores das constantes demonstrados na Tabela 4 mostram que o modelo de Freundlich é o que mais se adequa ao processo de adsorção nos adsorventes produzidos a partir de mandioca, pois este modelo apresentou maiores valores de R^2 (MIM700120(10): 0,8338 e MIM20(10): 0,9171) quando comparados com os valores apresentados para o modelo de Langmuir (MIM700120(10): 0,7897 e MIM20(10): 0,7710). Os resultados demonstram também, que o processo de adsorção de moléculas de piridina pode ser considerado favorável, pois os valores encontrados no modelo de Langmuir, para o fator de separação adimensional (0,35 e 0,34), que corresponde ao grau de desenvolvimento do processo, estão dentro na faixa de 0 e 1.

Mohan, D. *et al* (2005), produziu carvões ativados quimicamente a partir de casca de coco, e quando aplicou os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich nos mesmos obteve os seguintes valores para as constantes de Freundlich: $1/n$ igual a 0,544 e K' igual a 7,93.

Sabe-se que quanto menor o valor de $1/n$ maior é a afinidade do adsorvato (piridina) pelo adsorvente (CA) pode-se afirmar então, que o CA produzido por Mohan, D. *et al* possui maior afinidade com a piridina do que os carvões produzidos neste trabalho, porém outra fato conhecido é que o valor de K' indica a capacidade de adsorção do material, e portanto, quanto maior este valor, melhor será o carvão. Sendo assim, pode-se dizer que os CAs produzidos, neste trabalho, a partir de mandioca em forno mufla e em forno de microondas, possuem maior capacidade de adsorção de piridina do que os produzidos a partir de casca de coco por Mohan, D. *et al*.

4. CONCLUSÃO

Os rendimentos da produção de CA de biomassa amilácea nos diferentes fornos são semelhantes, entre 17 a 25%. Tais amostras apresentaram características ácidas, sendo que o CA de mandioca apresentaram os menores valores de pH entre 3,2 e 5,6. Isto se deve provavelmente a presença de maior quantidade de grupos fenólicos, carboxílicos e lactônicos na superfície destes adsorventes.

Os valores de umidade apresentaram-se abaixo dos encontrados para o carvão comercial CB-118 da Carbomafra[®], o que pode ser considerada como uma característica favorável aos adsorventes produzidos, pois requerem um menor tempo de secagem (menor que 60min) e conseqüentemente um menor custo. Os valores de azul de metileno apresentaram-se entre $17,6 \pm 2,50$ mgAM/100g de carvão para o carvão BI μ 20(10), e $78,9 \pm 6,85$ mgAM/100g de carvão para o carvão BIM700120(10). Os resultados de azul de metileno indicam também que carvões produzidos em forno mufla possuem uma maior quantidade de mesoporos.

O valor do número de iodo indica que os carvões BIM700120(10) e BI μ 20(10), possuem uma estrutura microporosa melhor (maior número de iodo) quando comparados com os produzidos a partir de batata.

Os carvões de mandioca foram os mais eficientes na remoção de fenol e piridina, com porcentuais de remoção comparáveis ao CA comercialmente usado. Quanto aos modelos de Isoterma, o modelo de Freundlich se adequou melhor aos CAs avaliados.

Sendo assim, pode-se concluir que é possível a utilização de adsorventes carbonáceos produzidos a partir de biomassa amilácea no tratamento de efluentes contendo fenóis e piridinas.

Finalmente, concluiu-se sobre a viabilidade experimental da produção de CA de biomassa amilácea usando forno mufla e de microondas. Os indicativos de porosidade apresentados podem ser otimizados e melhorados para aplicações específicas.

5. TRABALHOS FUTUROS

- Otimização do processo de produção de CA em forno de microondas;
- Estudo da viabilidade econômica da produção em escala industrial de carvões a partir de biomassa amilácea.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS E CARBOMAFRA. **D 3860-79**: Prática padrão para determinação da capacidade adsorviva pela técnica da isoterma. Curitiba, 2001. 7p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 3838-80**: Standard Test Method for pH Activated Carbon. United States, 1999. 2p.

ANTONIO-CISNEROS, C.M.; ELIZALDE-GONZALEZ, M.P. Characterization of Manihot residues and preparation of activated carbon. **Biomass and bioenergy**, v.34, p.389 – 395, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **MB-3410**: Carvão ativado pulverizado – determinação do número de iodo. Rio de Janeiro, 1991. 4p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **MB-3414**: Carvão ativado pulverizado – determinação da umidade. Rio de Janeiro, 1991. 2p.

BANSAL, Roop.C; GOYAL, Meenakshi. **Activated carbon adsorption**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.

Batata **EMBRAPA**. Disponível em <
http://www.cnph.embrapa.br/paginas/dicas_ao_consumidor/batata.htm>.
 Acesso 18 mar 2011.

BENADJEMIA, M.; MILLIÈRE L.; REINERT, L.; BENDERDOUCHE, N.; DUCLAUX, L. Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. **Fuel Processing Technology**, p. 1203–1212, 2011.

BERNARDES, Marianne. **Produção e Caracterização de Adsorvente Carbonáceo de biomassa amilácea**. Monografia – Departamento Acadêmico de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

BRANDÃO, Poliana C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 2006. 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

CAMBUIM, Karina B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações**. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CONSELHO EUROPEU DE INDÚSTRIAS QUÍMICAS E CARBOMAFRA. **Métodos de Análise MA03** – Valor de azul de metileno. Curitiba, 1999. 2p.

COONEY, David O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Boca Raton, FL.: Lewis Publishers, c1999. 190 p.

Cultivo da Mandioca para a Região do Cerrado. **EMBRAPA**, 2003. Disponível em <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_cerrados/importancia.htm.> Acesso em 20 mai. 2011.

DE LIMA, Liliane S.; ARAUJO, Marcus D. M.; QUINÁIA, Sueli P.; MIGLIORINE, Douglas W.; GARCIA, Jarem R. Adsorption modeling of Cr, Cd and Cu on activated carbon of different origins by using fractional factorial design. **Chemical Engineering Journal**, v.166, p.881–889, 2011.

DE REZENDE, Adriano A.; MIYAJI, Mauren; CHAVES, Modesto A.; DA SILVA, Arienilmar A.L. Secagem de alimentos por fontes de energia renováveis: Possibilidade de geração de renda para o pequeno produtor rural do sudoeste baiano. XLV CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL, Londrina, 2007.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela di B. **Métodos e técnicas de tratamento de águas**. 2.ed. São Carlos: RiMa, 2005.

EL-NAAS, Muftah H.; AL-ZUHAIR, Sulaiman; ALHAIJA, Manal A. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v.162, p.997–1005, 2010.

GOMES, Luciana L. **Adsorção como alternativa para dessulfurização da gasolina brasileira: estudo para remoção do benzotiofeno**. Monografia (Curso de graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010.

GUIMARÃES, Ivanete da S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm.** 2006. 81f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

KARAM, Bruno; ASSIS, Livia M. Produção e caracterização de carvões ativados de biomassa amilácea em forno de microondas. In: XVI SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 2011, Ponta Grossa. **SICITE 2011.** v. 1. p. 1-4.

KILIC, Murat; APAIDIN-VAROL, Esin; PETUN, Ayse E. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, p. 397–403, 2011.

LATAYE, D.H.; MISHRA, I.M.; MALL, I.D. Pyridine sorption from aqueous solution by rice husk ash (RHA) and granular activated carbon (GAC): Parametric, kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects. **Journal of Hazardous Materials**, p. 858–870, 2008.

MARTINS, Carlos R. & FARIAS, Roséli de M. Produção de alimentos x desperdício: tipos, causas e como reduzir perdas na produção agrícola – revisão. **Revista da FZVA**, Uruguaiana, v. 9, n. 1, p. 20-32. 2002.

METCALF & EDDY, Inc. **WASTEWATER engineering: treatment and reuse.** 4th ed. Boston: McGraw-Hill, c2003. xxvi, 1819 p. (McGraw-Hill series in civil and environmental engineering).1819 p.

MEZZARI, Isabella A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** 2002. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2002.

MOCELIN, Chistiane. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis.** Dissertação (Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MOHAN, Dinesh; SING, Kunwar P.; SINHA, Sarita, GOSH, Devlina. Removal of pyridine derivatives from aqueous solution by activated carbons developed from agricultural waste materials. **Carbon** v.43 p. 1680–1693, 2005.

MOREIRA, Marcelo G. Análise da conjuntura agropecuária safra 2009/10. **Secretária da Agricultura e Abastecimento**, out. 2009. Disponível em: <http://www.seab.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/olericultura_2009_10.pdf>. Acesso em 10 mai. 2011.

MOREIRA, Marcelo G.; LUNARDON, Maurício T. Análise da conjuntura agropecuária safra 2008/09. **Secretária da Agricultura e Abastecimento**, Curitiba, 2008. Disponível em <http://www.seab.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/olericultura_0809.pdf>. Acesso em 11 mai. 2011.

MORENO-PIRAJÁNA, J.C.; GIRALDO, L. Activated carbon obtained by pyrolysis of potato peel for the removal of heavy metal copper (II) from aqueous solutions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.90, p.42–47, 2011.

MORENO-PIRAJÁNA, J.C.; GIRALDO, L. Adsorption of copper from aqueous solution by activated carbons obtained by pyrolysis of cassava peel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, p.188–193, 2010.

OCAMPO-PEREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; ALONSO-DAVILAA, P.; RIVERA-UTRILLA, J.; SANCHEZ-POLOB, M. Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, p.133–141, 2010.

OLIVEIRA, Reginaldo F. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de As, Cd, Ni e Pb em batata e mandioca produzidas em regiões mineiras empregando espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**. Dissertação (Mestrado em Química – Química Analítica) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

POINERN, Gerrard E.J.; SENANAYAKE, Gamini; SHAH, Nikunj; THI-LE, Xuan

ROCHA, WELCA D. da. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Dissertação (Programa de pós graduação do departamento de Engenharia Mineral da Escola de Minas) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

RODRIGUES, Liana A.; SILVA, Maria Lucia C.P. da; ALVAREZ-MENDES, Manoel O.; COUTINHO, Aparecido dos R.; THIMA, Gilmar P. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chemical Engineering Journal**, p.49– 57, 2011.

SANCEY, Bertrand; TRUNFIO, Giuseppe; CHARLES, Jérémie; MINARY, Jean-François; GAVOILLE, Sophie; BADOT, Pierre-Marie; CRINI, Grégorio. Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on water toxicity. **Journal of Environmental Management**, v.92, p.765-772, 2011.

SOUZA, Bianca M. de. **Avaliação de Processos Oxidativos Avançados Acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme para Reuso de Efluentes de Refinaria de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

STACHIW, Rosalvo. **Modelagem e simulação de processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó**. 2008. 237f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba, 2008.

VARGAS GARCIA, João A.; ASSIS, Livia M. Síntese e caracterização de carvões mesoporosos de biomassa amilácea em forno de microondas. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR (SICITE 2010), 2010, Cornélio Procópio. **SICITE 2010**. Curitiba : UTFPR, 2010. v. 3. p. 443-446.

YAGMUR, Emine; OZMAK, Meryem; AKTAS, Zeki. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. **Fuel**, v.87, p.3278–3285, 2008.