

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AGROALIMENTAR
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL
CAMPUS POMBAL

HEVILLY FORMIGA DE SOUZA

USO DE CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DA CASCA DE ARROZ (*Oryza sativa*) PARA A REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

POMBAL - PB
2019

HEVILLY FORMIGA DE SOUZA

USO DE CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DA CASCA DE ARROZ (*Oryza sativa*) PARA A REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título Bacharel em Engenharia Ambiental.

POMBAL - PB

2019

S729u Souza, Hevilly Formiga de.
Uso do carvão ativado proveniente da casca de arroz (*Oryza sativa*)
para a remoção de azul de metileno / Hevilly Formiga de Souza. –
Pombal, 2019.
51 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia
Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de
Ciências e Tecnologia Agroalimentar, 2019.
“Orientação: Profa. Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira”.
Referências.

1. Tratamento de efluente. 2. Química ambiental. 3. Corante. I.
Oliveira, Andréa Maria Brandão Mendes de. II. Título.

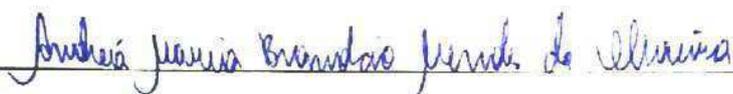
CDU 628.3(043)

HEVILLY FORMIGA DE SOUZA

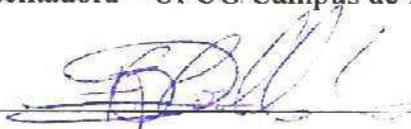
**USO DO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DA CASCA DE ARROZ
(ORYZA SATIVA) PARA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Aprovado em 28 / 11 / 2019

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira
Orientadora – UFCG/Campus de Pombal – PB



Msc. Luiz Fernando de Oliveira Coelho
Examinadora Interna – UFCG/Campus de Pombal - PB



Weberton Dantas de Sousa
Examinador Externo – Secretário de Educação do Município de Brejo dos Santos

Pombal – PB

Novembro 2019

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente a Deus pela vida que tenho, por todas as oportunidades que tive, por todos os momentos onde Ele mantinha minha força e me fazia continuar de pé buscando pelos meus sonhos.

Quero agradecer a minha família que seja de longe ou de perto me apoiou e me deu suporte quando precisei, e ressaltar que graças a todos eles eu consegui o que tenho hoje, espero retribuir um dia.

Um agradecimento especial à minha orientadora Andrea que me guiou nessa jornada, e a Luiz Fernando que foi um pai pra mim durante a realização deste trabalho.

Ao meu amigo Afranio Jacinto, que foi minha dupla durante tudo isso, que me ajudou mais do que eu poderia esperar de qualquer pessoa, muito obrigada Peixinho. A minha amiga Íris Rebeca, por toda a paciência em me corrigir e me dar assistência tantas vezes. Aos incríveis Madson Jonathan e Rejeane Barrera que sempre acreditaram que eu fosse maior do que minhas dificuldades e meus medos, que me ajudaram de todas as maneiras que eram possíveis e impossíveis. As minhas amigas Fabiana Thais e Hévila Gomes, que apareceram na minha vida em um momento difícil e escolheram ficar, obrigada por surgirem junto comigo meninas.

Por fim, gostaria de agradecer ao Laboratório de Análises de Água e seus responsáveis por terem aberto as portas pra mim, e me permitindo fazer todas as ideias malucas que eu propunha sem duvidar nenhuma vez. Sem todos vocês, nada disso seria possível.

RESUMO

O processamento da casca de arroz para produção de carvão ativado traz uma solução para dois problemas ambientais: o descarte indevido desse resíduo no meio ambiente, e a utilização do mesmo no processo para tratamento de efluentes. O objetivo deste trabalho foi verificar a viabilidade do carvão de casca de arroz ativado por processos químicos para a adsorção do corante azul de metileno. Foram realizados testes de adsorção através de isotermas de tempo, pH e testes de influência de temperatura para o carvão ativado da casca de arroz com ácido fosfórico, acetato de sódio e hidróxido de potássio. A partir das análises realizadas foi possível observar que o tratamento com hidróxido de potássio apresentou comportamento semelhante ao ácido fosfórico, enquanto o tratamento com acetato mostrou certa instabilidade. Por fim, verificou-se que o tratamento feito com hidróxido apresentou melhor eficiência ao ser comparado com os demais, comprovando que o carvão de casca de arroz se mostra como um adsorvente de grande potencial econômico.

ABSTRACT

The processing of rice husk to produce activated charcoal provides a solution to two environmental problems: the improper disposal of this residue in the environment, and its use in the wastewater treatment process. The objective of this work was to verify the viability of chemical-activated rice husk coal for methylene blue dye adsorption. Adsorption tests were performed through time isotherms, pH and temperature influence tests for rice husk activated carbon with phosphoric acid, sodium acetate and potassium hydroxide. From the analyzes performed it was possible to observe that the treatment with potassium hydroxide presented behavior similar to the phosphoric acid, while the treatment with acetate showed some instability. Finally, it was verified that the treatment made with hydroxide presented better efficiency when compared to the others, proving that the rice husk coal is an adsorbent of great economic potential.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Superfície do carvão ativado	17
Figura 2 – Processo de produção das indústrias têxtil	30
Figura 3 – Exemplo de azocorante.....	30
Figura 4 – Estrutura do azul de metileno	32
Figura 5 – Preparação da matéria prima	32
Figura 6 – Casca de arroz para confecção de carvão	33
Figura 7 – Amostras de 400, 500 e 600 °C.....	36
Figura 8 – Carvões aproximados 100x.....	36
Figura 9 – Isoterma de equilíbrio para o tratamento com ácido fosfórico	38
Figura 10 – Adsorção de diferentes tratamentos de carvão ativado e a variação de tempo	38
Figura 11 – Influência da temperatura no carvão sob diversos tratamentos.....	39
Figura 12 – Isoterma do pH para o carvão sob três tratamentos.....	40
Figura 13 – pH _{pcz}	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Regiões brasileiras produtoras de arroz no mês de outubro de 2019.....	14
Tabela 2 – Quantidade produzida de arroz em casca (milhões de toneladas) dos dez maiores produtores mundiais (2007 - 2008).....	14
Tabela 3 – Composição química de casca de arroz, segundo diversos autores.	15
Tabela 4 – Valores dos parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	26
Tabela 5 – Dados sobre os parâmetros dos modelos cinéticos.	26
Tabela 6 – % perda de massa da amostra após pirólise a 400 °C	36
Tabela 7 – pH de cada tipo de carvão.....	37

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos específicos	13
3 REVISÃO DA LITERATURA	13
3.1 Resíduos Agroindustriais	13
3.2 Arroz	13
3.2.1 Produção de arroz	14
3.2.2 Casca de arroz	15
3.3 Carvão ativado	15
3.3.1 Produção de carvão ativado	17
3.3.2.1 Ativação física	18
3.3.2.2 Ativação química	18
3.4 Adsorção	19
3.4.1 Adsorção de forma física	20
3.4.2 Adsorção de forma química	20
3.5 Processo adsortivo	20
3.5.1 Influência do tipo de adsorvente	21
3.5.2 Influência do tipo de adsorbato	21
3.5.3 Influência da temperatura	21
3.6 Cinética de adsorção	22
3.6.1 Modelos cinéticos	22
3.6.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	22
3.6.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	25
3.6.1.3 Modelo de difusão intrapartícula	25
3.6.1.4 Modelo da equação de Bangham	25
3.7 Isotermas de Adsorção	26
3.7.1 Isoterma de Langmuir	27
3.7.2 Isoterma de Freundlich	27
3.7.3 Isoterma de Temkin	28
3.8 Indústrias têxteis	29
3.8 Azul de metileno	31

4 METODOLOGIA	32
4.1 Preparo da matéria prima	32
4.2 Análise gravimétrica	32
4.3 Confeção do carvão	33
4.4 Confeção das soluções ativantes	33
4.4.1 Acetato de Sódio a 3%.....	33
4.4.2 Ácido Fosfórico a 0,9%.....	33
4.4.3 Hidróxido de Potássio a 3%.....	34
4.5 Ativação do carvão.....	34
4.6 Lixiviação	34
4.7 Determinação do pH do carvão.....	34
4.8 Curva de calibração do azul de metileno	34
4.9 Determinação do pH de ponto de carga zero (pH_{pcz})	35
4.10 Determinação da isoterma de equilíbrio.....	35
4.11 Determinação da influência da temperatura	35
4.12 Determinação da isoterma de pH.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Gravimetria - Perda de massa	36
5.2 pH inicial de cada carvão.....	37
5.3 Isoterma de equilíbrio	37
5.5 Influência da temperatura	39
5.6 Isoterma do pH	39
5.7 Ponto de carga zero (pH_{pcz}).....	40
6 CONCLUSÕES	42
7 REFERÊNCIAS.....	43

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país rico de diversas formas, uma delas está na sua capacidade de cultivo de alimentos, como grãos, folhas e cereais. Por possuir grande extensão territorial com terras férteis a produção agrícola é uma das principais atividades que movem a economia do país, seja para consumo interno ou exportação. Junto com essa atividade, vem a geração de resíduos agrícolas, que podem se tornar um problema agravante devido à dificuldade de aproveitamento de alguns destes materiais como, por exemplo, a casca do arroz.

De acordo com Mayer (2006), a casca de arroz ao ser depositada diretamente no solo, em seu descarte indevido leva em torno de 5 anos para se decompor e libera grande quantidade de metano, gás de carga poluidora que contribui principalmente para o efeito estufa. Alguns agricultores utilizam a casca como adubo para as plantações do próprio arroz, porém esse destino não é considerado o ideal, pois a casca se decompõe e da mesma forma libera gás na atmosfera. Segundo Walter (2010) por possuir baixa densidade, comumente é feito o descarte da casca em rios, o que altera a qualidade da água e gera passivos ambientais.

O Brasil é um grande produtor de arroz principalmente na região Sul do país, tendo em destaque o estado do Rio Grande do Sul que colabora com 70% da produção nacional. Por possuir características como grande abrasividade, baixas cargas de nutrientes, grande volume ocupado e resistência a degradação, o reuso dessa matéria prima é de difícil ocorrência. Segundo dados obtidos pelo IBGE (2019), o Brasil produziu mais de 10,3 milhões de toneladas de arroz, onde grande parte da casca é descartada de forma inadequada como resíduo inutilizável, que poderia ser reaproveitado com tecnologias adequadas.

Desta forma, o reuso das cascas de arroz impactaria positivamente o meio ambiente, evitando ou diminuindo o descarte no solo. O uso deste como carvão, por exemplo, tornaria possível sua aplicação no tratamento de água, tratamento de efluentes líquidos e gasosos.

Segundo Schettino et al. (2007), o carvão ativado é um material carbonáceo e quimicamente inerte, possui grande área superficial específica por se tratar de um material poroso e garante elevada capacidade de adsorção física de gases e líquidos, propriedade esta que apresenta alta importância em indústrias por permitir o controle da emissão de poluentes, o tratamento de água e a purificação de gases.

É produzido a partir da desidratação de matérias primas, seguida pela carbonização e ativação. Segundo Werlang et al. (2013) suas características finais dependem do material utilizado e do método de ativação.

Segundo o Sistema Nacional de Informação do Saneamento (SNIS, 2013), 7% da população brasileira não possui acesso a tratamento de água por rede de abastecimento, isso sem levar em conta a situação precária em que muitas vezes está a rede dos locais que são abastecidos. Muitas vias de abastecimento estão danificadas pelo tempo ou fatores externos, o que contribui para que a água de abastecimento não chegue à residência com a qualidade exigida. Para regiões afastadas onde a rede de abastecimento não possui acesso, é necessário que se tenha uma alternativa econômica para o tratamento de água potável e para os resíduos líquidos, a fim de eliminar cor, mau gosto, odor, compostos orgânicos que diminuem a qualidade da água. (MUCCIACITO, 2009).

No tocante a proteção das águas superficiais, um ponto importante a se levantar é a responsabilidade das indústrias para com a descarga de efluentes em corpos hídricos, tendo em vista atender aos padrões ambientais. Cavalcante et al. (2013) levantam a questão sobre a necessidade dos diversos segmentos socioeconômicos em se encaixar no conceito de ecoeficiência, para reduzir o impacto ambiental e o consumo progressivo de recursos naturais, bem como fornecer serviços que satisfaçam as necessidades da sociedade e contribuam com a qualidade de vida.

Nessa narrativa, temos as indústrias têxtil em posição de destaque com a transformação de matéria prima fibrosa em tecidos. Este tipo de empreendimento é caracterizado pela grande quantidade de geração de águas residuais contendo corantes, íons inorgânicos, surfactantes, agentes umectantes, entre outros, que podem ser classificados como compostos persistentes e/ou recalcitrantes. Essas substâncias alteram os parâmetros físico-químicos das águas, provocando impactos ambientais graves (HIRSCHLER et al., 2011).

Os corantes especificamente contribuem para o aumento da turbidez na água, reduzindo a incidência de luz solar e alterando a eficiência dos ciclos biogeoquímicos, prejudicando os organismos aquáticos como algas, e conseqüentemente peixes. (NIEBISCH et al., 2014)

A deposição destas substâncias recalcitrantes em sedimentos de rios constitui uma condição desfavorável no ponto de vista ambiental, pois as substâncias

conseguem percolar através do solo e chegar ao lençol freático, alterando as condições sanitárias de águas subterrâneas. (CORSEUIL et al., 2011).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir e testar carvão ativado feito a partir da casca de arroz como adsorvente do corante azul de metileno.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir carvão a partir da casca de arroz;
- Realizar a ativação do carvão proveniente da casca de arroz;
- Avaliar a eficiência quanto à remoção do azul de metileno em meio aquoso;

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Resíduos Agroindustriais

Através do crescimento populacional de forma desenfreada, a demanda por alimentos aumenta e conseqüentemente a quantidade de resíduos gerados, que por sua vez são descartados de maneira incorreta, sendo componentes adversos em meios como rios, lagos, florestas e na área urbana, prejudicando a saúde humana e o ambiente.

A necessidade de reciclagem desses resíduos em processos industriais aparece em constante crescente no mundo atual como fontes renováveis de energia, especialmente a utilização da biomassa como uma opção em destaque por contar com várias formas diferentes de conversão, tendo comumente utilização a combustão direta, pirólise e gaseificação (LIMA, 2010).

A grande busca pela utilização de resíduos agroindustriais como fontes de bioenergias se dá pela abundancia na quantidade de matéria prima disponível e pela preocupação com o fim da disponibilidade das fontes não renováveis. Ainda assim, de acordo com Lima (2010), a quantidade que é reaproveitada tem índice insignificante ao comparada com a taxa de produção.

A casca de arroz compreende um dos resíduos provenientes da agroindústria mais abundantes devido ao seu grande volume e baixa densidade. Dentre os principais cereais, é o que possui maior percentual de cinzas, sendo seguido respectivamente pelo bagaço da cana de açúcar, palha de arroz, e folha de milho (LIMA, 2010).

3.2 Arroz

3.2.1 Produção de arroz

Um dos principais alimentos que fazem parte da dieta dos brasileiros é o arroz, tendo sua média de consumo anual de 31kg por habitante, o que torna a produção desse alimento de grande importância para a economia do país. Em 2009 a produção de arroz no Brasil chegou a 12,6 toneladas em casca, tendo 20% desse peso correspondente a casca. (IBGE, 2019)

A Tabela 1 mostra a produção de arroz em escala nacional, tendo maior parte da produção concentrada na região sul do país.

Tabela 1 – Regiões brasileiras produtoras de arroz no mês de outubro de 2019.

Região	Produção (kg)	Produção Nacional (%)
Norte	225,392	15,1%
Nordeste	155,356	9,1%
Centro-Oeste	164,198	9,7%
Sudeste	13,240	0,7%
Sul	1.133,091	66,9%

Fonte: Grupo de Coordenação de Estatísticas Agropecuárias – IBGE (2019).

A produção mundial segue crescendo a cada dia, e os países pioneiros são a China, Índia e Indonésia. O Brasil se encontra na lista entre os 10 primeiros produtores no mundo, como exibido na Tabela 2 (IRRI, 2008).

Tabela 2 – Quantidade produzida de arroz em casca (milhões de toneladas) dos dez maiores produtores mundiais (2007 - 2008).

País	2007	2008
China	184.128	185.490
Índia	139.137	141.134
Indonésia	54.455	57.049
Bangladesh	43.504	43.504
Vietnã	35.827	35.567
Tailândia	29.269	27.879
Mianmar	30.600	32.610
Filipinas	15.327	16.000
Brasil	11.527	11.080
Japão	10.695	10.970
TOTAL	554.569	561.283

Fonte: IRRI (2008); Projeto Arroz Brasileiro

3.2.2 Casca de arroz

Após a colheita do arroz são obtidos diversos tipos de materiais ao separar o grão, como por exemplo o arroz inteiro, farelo, grãos quebrados, haste, palha e casca. Cada fração obtida possui um destino que vai desde a produção de óleo combustível, até alimentação de gado e artesanato.

Devido ao fato da casca do arroz não possuir valores nutritivos e apresentar alto teor de fibras e sílica, não servem para a alimentação humana ou de animais e seu principal uso é como fonte geradora de energia em olarias, produção de blocos e painéis através das cinzas, na secagem de grãos em fornos e nas vidrarias como refratários (LIMA, 2010 apud DELLA *et al.*, 2001).

Segundo Metha (1992) a casca de arroz apresenta composição média de 50% celulose, 20% sílica e 30% lignina, podendo haver a remoção da celulose e lignina pela combustão da casca.

Na Tabela 3 podemos ver a composição química da casca de arroz de acordo com a pesquisa de diversos autores:

Tabela 3 – Composição química de casca de arroz, segundo diversos autores.

Autor	Composição típica em óxidos (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	PF
Cook (1977)	93,0	0,60	0,15	nd	0,42	0,43	0,04	1,05	2,77
Cincotto (1988)	94,7	0,09	1,46	nd	0,95	0,99	0,04	1,75	7,29
Isaia (1995)	78,6	2,30	2,3	nd	0,80	1,00	0,01	0,56	11,80
Della (2001)	72,1								
Qingge (2005)	92,4	0,30	0,40	0,11	0,30	0,70	0,07	2,54	2,31
Pouey (2006)	85,1	0,339	-	0,062	0,331	0,57	-	2,09	11,00

Fonte: POUHEY *et al.* (2007).

Nos últimos anos o interesse pelo reaproveitamento de materiais para a produção de carvão ativado tem crescido por ser possível a utilização de materiais carbonáceos de baixo custo, como é o caso dos resíduos sólidos agrícolas. (MACIEL, 2017).

3.3 Carvão ativado

O carvão ativado é produzido através de um processo que se consiste na desidratação da matéria prima e carbonização seguida pela ativação. Este produto possui uma estrutura porosa e conta com área superficial entre 600 e 2.000mg²/g (BHATNAGAR e SILLANPAA, 2010). O carvão ativado é um ótimo adsorvente, portanto é bastante utilizado nas indústrias para a remoção de cor e odor, assim como na purificação e clarificação em estações de tratamento de água e esgoto (CARVALHO e VIEIRA, 2011).

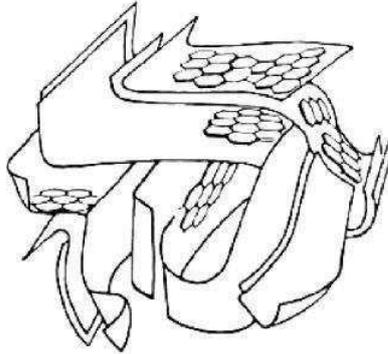
Registros históricos mostram que o carvão ativado era utilizado pelos egípcios em meados de 1500 a.C como adsorvente com propriedades medicinais, também como elemento purificante para tratar água (MOLINA-SABIO, 1995). Pode ser usado tanto para o tratamento de águas residenciais e para consumo, como para o tratamento de efluentes industriais, também servem como catalizadores ou suporte de catalizadores (SCHNEIDER, 2008).

Na indústria, o carvão ativado pode ser aplicado no tratamento de poluentes atmosféricos, remoção de pesticidas, adsorção de compostos orgânicos, remoção de metais pesados e compostos orgânicos dissolvidos. (SCHNEIDER, 2008)

De acordo com Patrick (1995), a primeira indústria para a produção de carvão ativado se deu no início do ano de 1900, com a finalidade de refinar açúcar, tendo sua maior utilidade na primeira guerra mundial ao ser produzido na forma de grânulos para ter sua incorporação em máscaras de gás. Logo após a década de 50 foi onde se começaram a produzir em grande escala o carvão ativado em pó para a purificação de água e controle de gases poluentes.

O carvão ativado por possuir alto grau de porosidade, conta com uma área superficial interna que o faz capaz de adsorver moléculas na fase líquida e/ou na fase gasosa para a remoção de certas impurezas contidas nos produtos que serão tratados. Suas propriedades são atribuídas a alguns fatores, como por exemplo sua extensão superficial, desenvolvimento da estrutura porosa e tamanho dos poros. Esses fatores dependem do material utilizado como fonte, e o tipo de ativação do carvão (SCHNEIDER, 2008). A textura do carvão ativado se baseia em duas características importantes: o tamanho do poro e sua área superficial. Enquanto isso, as propriedades químicas podem ser descritas pela presença de grupos básicos ou ácidos em sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2001).

Figura 1 – Superfície do carvão ativado.



Fonte: (SCHMIDT, 2011)

Em base, todos os materiais que possuem um grande teor de carbono na sua composição podem servir de matéria prima para o carvão ativado, como cascas de arroz, coco, resíduos de petróleo, madeiras, ossos de animais, etc.

Durante a ativação do carvão a área superficial do material carbonáceo aumenta através da oxidação dos átomos de carbono. A área varia de 10 a 15 m²/g, passando a 800 m²/g após a ativação e pode ser aplicado em pó, fibras ou grânulos de acordo com a facilidade de execução uso desejado. Podem conter micro, meso e macroporos na sua estrutura, variando a quantidade de cada um de acordo com o material precursor.

3.3.1 Produção de carvão ativado

O carvão ativado é obtido a partir de dois processos básicos, a carbonização do material precursor pela pirólise, e a ativação da mesma.

A carbonização ocorre através da pirólise, o tratamento térmico da matéria prima em atmosfera inerte com temperaturas superiores a 473K. É nesta etapa onde materiais voláteis e gases são removidos, produzindo um composto de carbono fixo, e uma estrutura primária porosa que facilita a ativação.

A ativação é realizada após a pirólise e se resume a submeter a massa carbonizada a reações secundárias com o objetivo de aumentar sua área superficial e superfície porosa. Durante esse processo, as características básicas do material são controladas (atividade química, resistência mecânica, disposição dos poros, área superficial específica, etc.) de acordo com a finalidade da aplicação desejada (SCHNEIDER 2008).

A ativação do carbono é o processo que ocorre logo após a pirólise. Consiste em submeter o material que foi carbonizado ao processo que em que se faz o aumento da porosidade do carvão.

A atividade de ativação do carbono tem como objetivo principal remover qualquer obstrução da matriz carbonosa que estariam ocupados por resíduos de outras substâncias, bem como aumentar a superfície porosa do material. Este processo pode ocorrer de forma física ou química.

3.3.2.1 Ativação física

É um processo no qual a matéria prima carbonosa passa por um tratamento a altas temperaturas (800 a 1000°C) através de um fluxo de gás oxidante ou vapor para remover elementos e gerar a massa de carbono com estrutura primária para fácil ativação (MARSH, 2006).

A ativação física produz uma superfície porosa extremamente fina, o que faz com que os carvões ativados dessa forma sejam apropriados para a adsorção de gases, diferente da ativação química que gera carvões com maior quantidade de macroporos, sendo melhores utilizados em adsorções de fases líquidas (SCHNEIDER *apud* FOGLER, 1998).

3.3.2.2 Ativação química

A ativação química ocorre através da aplicação de um elemento ativador de origem química, como por exemplo o ácido fosfórico, ácido sulfúrico, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, entre outros, antes ou depois de uma pirólise. Uma grande característica desses elementos é sua capacidade de desidratação, que inibe a formação de betuminosos no interior dos poros (GUSSES, 2005).

Esse tipo de ativação altera significativamente as características do carvão, promovendo a mudança na formação dos poros. Esse processo é amplamente utilizado no tratamento de água, tendo a ativação com o cloreto de zinco um grande uso industrialmente (GUSSES, 2005).

A substância usada para a ativação do carvão faz com que ele tenha características diferentes após esse processo e essas características variam de acordo com a substância escolhida. O cloreto de zinco promove o craqueamento na fase líquida, sendo um agente desidratador, o que leva o carvão à uma aromatização maior do material durante a realização da pirólise (SCHNEIDER, 2008). O ácido fosfórico altera a decomposição pela pirólise, também desidratando o material e favorece a hidrólise ácida. O carvão ativado quimicamente é mais

eficiente do que o ativado apenas de forma física, e sua utilização nos tratamentos de água e efluente é bastante comum, principalmente na indústria em purificação de gases e tratamento de rejeitos líquidos, através de processos de adsorção. (ROZADA, 2005)

3.4 Adsorção

A adsorção é um procedimento de transmissão de massa sólida, onde partículas ou moléculas pequenas que estão dissolvidas em um fluido se atraem e em seguida se fixam a uma superfície. Esse processo permite a separação dessas moléculas dos outros componentes presentes na solução. A quantidade normalmente adsorvida apresenta variações de 5 a 30% do peso do adsorvente, quanto maior a superfície porosa do sólido, maior a remoção, sendo capaz em casos raros de atingir 50%. (SCHNEIDER, 2008).

De acordo com Schneider (2008), a adsorção é comumente utilizada na indústria devido ao seu alto grau de remoção de componentes. Como algumas dessas aplicações, é possível citar:

- Remoção da umidade de gases;
- Recuperação dos vapores de solventes;
- Branqueamento de soluções de açúcar, óleos minerais e vegetais;
- Recuperação de produtos em mostos de fermentação;
- Partição de gases;
- Desodorização de cozinhas, esgotos e sanitários;
- Seca de gases;
- Remoção de contaminantes de efluentes industriais;

Ao se realizar o contato das moléculas do adsorbato e do adsorvente, a força atrativa entre estes provoca a sua fixação na superfície do sólido, força esta que depende do tipo das moléculas adsorvidas e a natureza do sólido, podendo variar através de outros fatores como pressão, temperatura e tipo de processo utilizado na preparação do adsorvente (SCHNEIDER, 2008).

A força atrativa que age sobre essa reação é intensa ao ponto de todas as moléculas secundárias ficarem retidas na superfície porosa até que os pontos ativos de estejam saturados, ou que as condições da solução se alterem (SCHNEIDER, 2008).

De acordo com Schneider (2008), a união do sólido e o material adsorvido pode ser forte ao ponto de apresentar aspectos de uma reação química, sendo

comumente chamado de quimissorção. Nas demais situações em que a junção do adsorbato e o adsorvente é fraca, essa reação é chamada de adsorção física ou fisiossorção. Por ser um tipo de união frágil, esse processo pode ser desfeito com facilidade, liberando a substância que foi adsorvida.

3.4.1 Adsorção de forma física

Também chamada de fisiossorção, a adsorção física se dá pela da interação entre o adsorbato (partículas dissolvidas) e a matriz adsorvente (superfície porosa) através das forças de Van der Waals. A reação ocorre quando as forças de atração das moléculas em fase fluida e da superfície sólida têm superioridade às forças atrativas entre as moléculas do fluido (SCHNEIDER, 2008).

Nessa interação as moléculas vão ser atraídas para os pontos de superfície do carvão ativado, e apenas se limitam ao número de moléculas que se pode encaixar nas múltiplas paredes do sólido. (BOTTANI & TASCÓN, 2008).

É um processo rápido e reversível por não haver a formação ou quebra de ligações, portanto a condição química da substância adsorbato não é alterada.

3.4.2 Adsorção de forma química

A adsorção química, ou quimissorção existe onde uma ligação química acontece entre o adsorbato e o adsorvente, envolvendo a reordenação dos elétrons nessa ligação entre o fluido e o sólido. Durante essa etapa acontece o compartilhamento de elétrons entre as moléculas (SCHNEIDER, 2008).

De acordo com Schneider (2008), a substância de adsorbato é alterada de forma química e dividida em fragmentos independentes, que formam átomos e radicais ligados ao adsorvente.

Os grupos funcionais presentes na superfície do sólido são de extrema importância para o processo de adsorção, já que contribuem retendo o material adsorbato com mais intensidade pela quimissorção ou pela troca iônica (BOTTANI & TASCÓN, 2008)

Na maior parte dos casos esse tipo de adsorção é irreversível sendo difícil dividir o adsorbato do adsorvente. Diferente da adsorção física, a quimissorção é instantânea, acontece em temperaturas elevadas e tem apenas a formação de uma camada.

3.5 Processo adsortivo

Segundo Schneider (2008) a eficácia na adsorção do líquido no sólido varia de acordo com três principais condições, sendo elas:

- Tipo de adsorvente e seu tipo de ativação;
- Tipo de adsorbato;
- Condições da reação, como pH, temperatura, agitação, etc.

3.5.1 Influência do tipo de adsorvente

A força de um adsorbato sobre uma substância adsorvente é afetada pelo tipo do mesmo, pela sua forma de preparação e tipo de ativação (quimissorção ou fisissorção), o que define os grupos funcionais em sua superfície.

Segundo Schneider (2008) *apud* Lillo – Ródenas *et al.*, (2006) a adsorção de benzeno e tolueno no carvão ativado é afetada pelos diferentes tipos de matérias primas e seus modos de ativação. Seus estudos mostraram que a adsorção nos diferentes tipos de carvão ativado é mais eficaz sobre o benzeno e tolueno se feita de forma química (quimissorção), pois, de acordo com esses autores, os carvões ativados quimicamente têm um volume de microporos superior aos ativados fisicamente.

3.5.2 Influência do tipo de adsorbato

Parâmetros que afetam a capacidade adsorvente de um adsorbato sobre o adsorvente são: solubilidade do adsorbato na substância solvente, peso e tamanho da molécula, polaridade e hidrofobicidade (SCHNEIDER, 2008).

A grandeza da espécie altera diretamente a taxa de adsorção, quando esta depende do transporte intraparticular (DOMINGUES, 2005). A polaridade também é uma característica importante a se ressaltar, visto que uma espécie de adsorbato polar tem mais afinidade para o adsorvente, conforme a polaridade (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Grupos carboxílicos, de hidroxilas, aminas, dentre outros são comuns em materiais lignocelulósicos. Estes grupos têm grande afinidade por metais já que promovem uma interação melhor entre o íon metálico e a superfície adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014 *apud* NGAH, 2008).

3.5.3 Influência da temperatura

A temperatura afeta o sistema adsorvente de maneira significativa, principalmente a velocidade do processo de adsorção. O aumento na temperatura pode encadear o aumento de energia cinética e a mobilidade das espécies do adsorbato, como também promover o aumento na taxa de difusão intraparticular do adsorbato (NASCIMENTO *et al.*, 2014 *apud* JIMENEZ *et al.*, 2004).

Uma temperatura elevada pode alterar a solubilidade, a taxa de difusão das moléculas, e o potencial químico do adsorbato, portanto, a temperatura está

diretamente ligada a capacidade de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O aumento da temperatura tem a capacidade de produzir a desobstrução de poros na parte interna da estrutura adsorvente, o que permite a penetração das moléculas maiores de adsorbato (DOGAN *et al.*, 2006).

3.6 Cinética de adsorção

A velocidade da adsorção das moléculas do adsorbato pelo adsorvente é descrita pela cinética de adsorção. Essa velocidade varia de acordo com as propriedades físico-químicas do adsorbato (tipo, solubilidade, peso molecular, etc) da solução (temperatura, pH, concentração) e do adsorvente (estrutura porosa, tipo) (SCHNEIDER, 2008).

O processo de adsorção de adsorbato em superfícies porosas pode ser descrito em etapas:

- Contato das moléculas do adsorbato com a superfície externa do adsorvente;
- Adsorção nos pontos da superfície externa;
- Difusão do adsorbato na superfície porosa;
- Adsorção do adsorbato nos pontos disponíveis da superfície interna.

Em adsorventes com grande quantidade de microporos como carvões ativados, a etapa mais importante é a difusão do adsorbato. De acordo com Schneider (2008) *apud* Srivastava *et al.*, (2005) adsorbatos com alta massa molecular ou grupos funcionais com grande carga apresentam certa dificuldade na mobilidade dessas moléculas, tendo também esta etapa com maior grau de importância.

3.6.1 Modelos cinéticos

De acordo com Schneider (2008), modelos cinéticos podem ser usados para caracterizar a adsorção do adsorbato sobre o adsorvente, sendo estes:

- Modelo de pseudo-primeira ordem;
- Modelo de pseudo-segunda ordem;
- Modelo Bangham;
- Modelo de difusão intrapartícula.

3.6.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A adsorção em fase líquida do adsorbato sobre um adsorvente pode ser vista como um procedimento reversível se for possível de estabelecer equilíbrio entre o líquido e a fase sólida, logo:



Onde A é o adsorbato, S é o ponto ativo do adsorvente, AS o adsorbato adsorvido, K_S e K_{AS} as constantes de adsorção e dessorção respectivamente. Ao considerar a reação de primeira ordem para cada componente descrito, podemos escrever a lei de velocidade:

$$r_S = -k_S \cdot C_A \cdot C_S \quad (\text{Eq. 02a})$$

$$r_{AS} = k_{AS} \cdot C_{AS} \quad (\text{Eq. 02b})$$

Onde C_A é a concentração de adsorbato, C_S a concentração de pontos ativos e C_{AS} a concentração de A adsorvido no ponto, portanto a lei de velocidade geral será dada:

$$r_{\text{geral}} = -k_S \cdot C_A \cdot C_S + k_{AS} \cdot C_{AS} \quad (\text{Eq. 03a})$$

Organizando a equação temos:

$$r_{\text{geral}} = k_S \left[C_A \cdot C_S - \frac{k_{AS}}{k_S} C_{AS} \right] \quad (\text{Eq. 03b})$$

Adotando k_e como a constante de equilíbrio de adsorção por $k_e = \frac{k_S}{k_{AS}}$, podemos escrever a equação como:

$$r_{\text{geral}} = \left[-k_S C_A \cdot C_S + \frac{k_{AS}}{k_S} C_{AS} \right] \quad (\text{Eq. 03c})$$

Fazendo um balanço molar para o adsorbato já adsorvido (AS):

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = r_{\text{geral}} \quad (\text{Eq. 04})$$

Substituindo Eq. 03c na Eq. 04, temos:

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = \left[-k_S C_A \cdot C_S + \frac{k_{AS}}{k_e} C_{AS} \right] \quad (\text{Eq. 05})$$

Dos dados estequiométricos:

$$\left[\begin{matrix} \text{Pontos} \\ \text{Totais} \end{matrix} \right] = C_S + C_{AS} \quad (\text{Eq. 06})$$

$$X = \frac{C_{AS}}{C_S + C_{AS}} \quad (\text{Eq. 07})$$

Substituindo X como a fração do adsorbato adsorvido, temos:

$$C_{AS} = X(C_S + C_{AS}) \quad (\text{Eq. 07a})$$

Durante o início da adsorção pode-se considerar a concentração dos pontos muito maior do que a quantidade de adsorbato adsorvido ($C_S \gg C_{AS}$):

$$C_S + C_{AS} \approx C_S \quad (\text{Eq. 08a})$$

Portanto, a Eq. 07 pode ser escrita como:

$$C_A = C_{A0} - C_{AS} \quad (\text{Eq. 09a})$$

Substituindo a Eq. 08b na Eq. 09a temos:

$$C_A = C_S \left(\frac{C_{A0}}{C_S} - X \right) \quad (\text{Eq. 09b})$$

Se considerarmos a concentração de pontos livres maior do que a concentração inicial do adsorbato ($C_S \gg C_{AS}$), temos na Eq. 09b:

$$C_A = -C_S \cdot X \quad (\text{Eq. 09c})$$

$$C_S \approx C_{S0} \quad (\text{Eq. 10})$$

Substituindo as Eq. 08a, Eq. 09a, Eq. 09b e Eq. 10 na Eq. 05:

$$C_S \frac{dX}{dt} = k_S \cdot (-C_S \cdot X) \cdot C_S + \frac{k_S}{k_e} \cdot C_S \cdot X \quad (\text{Eq. 11a})$$

$$\frac{dX}{dt} = X \cdot \left[k_S \cdot C_S + \frac{k_S}{k_e} \right] \quad (\text{Eq. 11b})$$

$$\int_{X_A}^{X_{Ae}} \frac{dX}{X} = \left[k_S \cdot C_S + \frac{k_S}{k_e} \right] \int_0^t dt \quad (\text{Eq. 11c})$$

Onde X_{Ae} é a parte de adsorbato adsorvida no adsorvente quando está em equilíbrio.

$$\ln \frac{X_{Ae}}{X_A} = \left[k_S \cdot C_S + \frac{k_S}{k_e} \right] (t - 0) \quad (\text{Eq. 11d})$$

$$\ln \frac{X_{Ae}}{X_A} = \left[k_S \cdot C_S + \frac{k_S}{k_e} \right] (t - 0) \quad (\text{Eq. 11e})$$

$$\ln \frac{X_{Ae}}{X_A} = \left[k_S \cdot C_S + \frac{k_S}{k_e} \right] (0 - t) \quad (\text{Eq. 11f})$$

Assim, tem-se:

$$\frac{X_{Ae}}{X_A} = 1 - e^{-\left[k_S \cdot C_S + \frac{k_S}{k_e} \right] t} \quad (\text{Eq. 12})$$

A Eq. 12 pode ser transformada em:

$$\log \left(\frac{q_e - q_t}{q_e} \right) = -\frac{k_f}{2,303} t \quad (\text{Eq. 13})$$

Temos:

$$k_f = \left(k_S \cdot C_S + \frac{k_S}{k_e} \right), \quad q_t = X_A \cdot C_S, \quad q_e = X_{Ae} \cdot C_S \quad (\text{Eq. 14})$$

Segundo Schneider (2008), a Eq. 13 é chamada de equação de Lagergren, tendo k_f como a constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (L/min), t como sendo o tempo de adsorção (min). q_e e q_t são descritas como a quantidade de adsorbato adsorvidas na condição de equilíbrio e no tempo t (mg/g), e 2,303 é uma constante da equação (L).

Devido às restrições aplicadas para a confecção do modelo, este apresenta bons resultados.

3.6.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

As considerações utilizadas no modelo de pseudo-primeira ordem também se aplicam para este, porém não são feitas restrições durante à sua obtenção, logo, o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela seguinte equação:

$$q_t = \frac{tk q_e^2}{1+tk_S q_e} \quad (\text{Eq. 15})$$

Onde k_S é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem (g/mg/min), q_e é a quantidade adsorvida de adsorbato na condição de equilíbrio (mg/g), q_t a quantidade adsorvida no tempo t.

3.6.1.3 Modelo de difusão intrapartícula

A adsorção do adsorbato até o interior do adsorvente geralmente ocorre pelos seguintes processos: difusão externa, difusão na superfície, e difusão nos poros, assim o procedimento pode ser descrito através da difusão intrapartícula. (SCHNEIDER, 2008). A Eq. 16 demonstra a quantidade de adsorbato adsorvido na superfície da substancia adsorvente em função do tempo em que estiveram em contato:

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{Eq. 16})$$

Onde k_{id} é a constante da difusão intrapartícula (mg/g/min²), C (mg/g) é a constante da espessura da camada limite.

3.6.1.4 Modelo da equação de Bangham

Dados cinéticos podem ser usados para realizar a avaliação se a difusão pelos poros é o procedimento que controla esse processo. A equação de Bangham torna possível essa avaliação, sendo expressa por:

$$\log \left[\log \left(\frac{C_{A0}}{C_{A0} - q_t m} \right) \right] = \log \left(\frac{k_0 m}{2,303 \cdot V} \right) + \alpha \log(t) \quad (\text{Eq. 17})$$

Onde C_{A0} é a concentração inicial do adsorbato, α e k_0 (mg/L) são constantes da equação, m representa a massa do adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

Caso a Eq. 17 apresente uma correlação maior que 0,9 (R^2), isso dá a informação de que a adsorção é controlada através da etapa de difusão nos poros, caso não, informa que a adsorção não é controlada por esse processo.

Tabela 4 – Valores dos parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo	Valores dos parâmetros e R^2
pseudo – primeira ordem	$k_f = 0,055 \text{ min}^{-1}$; $q_e = 4,78 \text{ mg g}^{-1}$; $R^2 = 0,473$
pseudo – segunda ordem	$K_S = 0,0071 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$; $q_e = 13,39 \text{ mg g}^{-1}$; $R^2 = 0,914$

Fonte: Schneider (2008)

De acordo com Schneider (2008), o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que apresentou melhores resultados pela quantidade adsorvida do adsorbato, já que a mesma não varia de forma linear.

Estudos realizados por Srivastava *et al.*, (2005) buscavam mostrar dados cinéticos na adsorção do fenol pela fuligem de chaminé, utilizando os modelos de intrapartícula, pseudo-segunda ordem e Bangham. (SCHNEIDER, 2008). Os resultados desses estudos podem ser vistos na Tabela 5:

Tabela 5 – Dados sobre os parâmetros dos modelos cinéticos.

Modelo	Valores dos parâmetros e R^2
pseudo – segunda ordem	$K_S = 0,0370 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$; $q_e = 9,4989 \text{ mg g}^{-1}$; $R^2 = 0,9999$
Intrapartícula	$k_{id} = 0,45137 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$; $R^2 = 0,9902$
Bangham	$k_o = 4,8033 \text{ L (g L}^{-1})^{-1}$; $\alpha = 0,3468$; $R^2 = 0,9305$

Fonte: Schneider (2008)

Ao final dos experimentos, os autores concluíram que o modelo que melhor representava os dados cinéticos foi o de pseudo-segunda ordem, portanto afirmaram que a adsorção é limitada à difusão nos poros (SCHNEIDER, 2008).

3.7 Isotermas de Adsorção

Modelos matemáticos são utilizados para descrever os dados do equilíbrio em um sistema de adsorção em um adsorbato. Esses dados geralmente se apresentam nas chamadas isotermas de adsorção, que fornecem as informações sobre a concentração de adsorbato adsorvido, em função da quantidade de adsorbato em equilíbrio (ROOSTEI, 2003). Também se utilizam as isotermas para se conhecer o tipo de contato entre o adsorvente e o adsorbato. Estudos de cinética de adsorção se integram com os estudos de condições estáticas com a finalidade de determinar o quanto se resiste à transferência de massa e coeficiente efetivo da difusão, bem como estudos de adsorção em coluna (SCHNEIDER, 2008 *apud* CASTILLA, 2004).

Os modelos de Freundlich, Langmuir e Tempkim são os mais frequentemente utilizados para descrever os dados experimentais em isotermas de adsorção, portanto serão detalhados a seguir.

3.7.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir propôs seu modelo no ano de 1918, sendo a primeira isoterma a evidenciar a formação de uma monocamada no adsorvente (LANGMUIR, 1918). Algumas hipóteses para esse fenômeno foram levantadas, dentre elas estão:

- As moléculas adsorvem sobre pontos definidos no adsorvente;
- Cada ponto tem a possibilidade de ser ocupado por uma molécula;
- Para cada ponto, a energia de adsorção não difere;
- Ao moléculas ocuparem pontos próximos a outros que contêm moléculas já adsorvidas, não existe interações entre as mesmas.

O modelo de Langmuir diz que a superfície adsorvente tem caráter homogêneo e reproduz bons resultados na adsorção de macrófitas. (SCHNEIDER, 2008 *apud* OZKAYA, 2005). Nessa isoterma, um número limitado de pontos do adsorvente está preenchido pelo soluto (CUSSLER, 1997). A Eq. 18 descreve o modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{k_L Q_0 C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{Eq. 18})$$

Sendo Q_0 a adsorção máxima (mg/g), q_e a parte adsorvida no equilíbrio (mg/g), C_e como a concentração de adsorbato no equilíbrio (mg/L) e k_L a constante do modelo (L/mg) que corresponde ao equilíbrio químico em reações (SCHNEIDER, 2008).

3.7.2 Isoterma de Freundlich

A fórmula de Freundlich foi uma das primeiras equações a relacionar a quantidade de material de adsorção com a concentração do material em solução, com características empíricas (NASCIMENTO *et al.*, 2014) obtida de forma empírica e apresenta resultados satisfatórios em superfícies porosas e heterogêneas como carvão ativado.

Esse modelo leva em consideração o sólido heterogêneo, enquanto se propõe uma distribuição exponencial afim de caracterizar vários tipos de pontos de adsorção, que apresentam diferentes energias adsortivas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 19})$$

Onde q_e representa a quantidade de adsorbato adsorvida em equilíbrio (mg/g), $k_f[(\text{mg/g}) (\text{L}/\text{mg}^{1/n})]$, n representa as constantes de Freundlich, k_f é a capacidade de adsorção, enquanto n define a intensidade desse processo.

3.7.3 Isoterma de Temkin

Segundo Schneider (2008), essa isoterma relaciona os efeitos de interações indiretas entre o adsorbato e o adsorbato durante o processo de adsorção. Temkin constatou por experimentação que os calores da adsorção na maior parte das vezes diminuem de acordo com o aumento da adsorção na superfície do sólido, assim ele desenvolveu um modelo para assumir que essa diminuição dos calores esteja linearmente relacionada com a cobertura da superfície adsorvente (MASEL, 1996), portanto:

$$\Delta H_{ad} = \Delta H_{ad}^0 \left(1 - \alpha_T \frac{q_e}{S_t}\right) \quad (\text{Eq. 20})$$

Sendo ΔH_{ad} o calor de adsorção, ΔH_{ad}^0 o calor de adsorção no começo do processo, S_t o número total de pontos (mg/g) e α_T um parâmetro de linearização.

Estudando a isoterma de Langmuir, Temkin assumiu que a mesma também serve para explicar dados sobre a camada adsorvida, porém a constante k_L que não sofria alterações no modelo de Langmuir, passa a variar com a cobertura do adsorbato, sendo assim temos:

$$k_L = k_L^0 e^{-\left[\frac{\Delta H_{ad}}{kT}\right]} \quad (\text{Eq. 21})$$

Fazendo a substituição da Eq. 20 na Eq. 21, temos:

$$k_L = k_L^0 e^{-\left[\frac{\Delta H_{ad}^0 \alpha_T \frac{q_e}{S_t}}{kT}\right]} \quad (\text{Eq. 22})$$

Sendo k_L^0 a constante de equilíbrio no começo do processo.

Organizado a Eq. 18 de Langmuir temos:

$$k_L C_e = \frac{q_e}{Q_0 - q_e} \quad (\text{Eq. 23})$$

Ao substituir a Eq. 22 na Eq. 23 temos:

$$k_L = k_L^0 e^{-\left[\frac{\Delta H_{ad}^0 \alpha_T \frac{q_e}{S_t}}{kT}\right]} C_e = \frac{q_e}{Q_0 - q_e} \quad (\text{Eq. 24})$$

Organizando a Eq. 24 obtemos:

$$\ln(k_L^0 C_e) = \frac{\Delta H_{ad}^0 \alpha_T \frac{q_e}{S_t}}{kT} + \ln\left(\frac{q_e}{Q_0 - q_e}\right) \quad (\text{Eq. 25})$$

Temkin desconsiderou o segundo termo da Eq. 25, pois $q_e \approx Q_0$, sendo assim:

$$\ln(k^0 C_L) = \frac{\Delta H_{ad}^0 \alpha_T \frac{q_e}{Q_0}}{kT} \quad (\text{Eq. 26})$$

$$kT \ln(k^0 C_L) = \Delta H_{ad}^0 \alpha_T \frac{q_e}{Q_0} \rightarrow \frac{kT Q_0 \ln(k^0 C_L)}{\Delta H_{ad}^0 \alpha_T} = q_e$$

$$\text{Sendo } B_1 = \frac{kT Q_0}{\Delta H_{ad}^0 \alpha_T} \\ B_1 \ln(k^0 C_L) = q_e \rightarrow B_1 [\ln k^0 + \ln C_L] = q_e$$

$$q_e = B_1 \ln k^0 + B_1 \ln C_L \quad (\text{Eq. 27})$$

A Eq. 27 é a isoterma de Temkin, onde B_1 (adimensional), e k^0 (L/mg) são suas constantes.

3.8 Indústrias têxteis

De acordo com dados informados por Niebisch et al. (2010), o consumo per capita de fibra têxtil no Brasil é de 7kg por ano por habitante, ligeiramente superior à média mundial, tudo isso liderado por 3 grandes zonas de produção nacional, sendo elas respectivamente a região Sul, Sudeste e Nordeste.

A produção têxtil consiste basicamente de cinco etapas, a primeira é a fiação que consiste na obtenção do fio, tendo por matéria prima fibras naturais ou manufaturadas. Na próxima etapa o fio pode ser enviado para o beneficiamento, ou para tecelagens e malharias. O beneficiamento envolve processos como tingimento, retorção, engomagem e tratamentos especiais. A tecelagem ou malharia são procedimentos de produção de tecidos que podem ser planos, em malha circular ou em malha retilínea, variando de acordo com os pedidos dos clientes (Reis & Revello, 2008). O enobrecimento consiste na etapa de acabamento dos tecidos, artigos ou malhas confeccionadas. Na etapa da confecção, a aplicação das tecnologias varia para cada produto têxtil, com o acréscimo de acessórios incorporados como botões e adereços diferenciados (NIEBISCH et al., 2014).

Figura 2 – Processo de produção das indústrias têxtil.



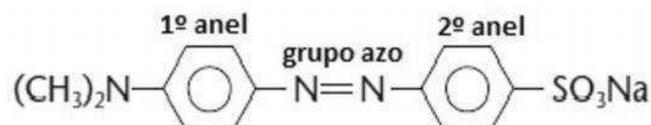
Fonte: IEFP (2015)

O maior problema ambiental dessas indústrias está relacionado ao setor de tingimento dos tecidos. Wesenberg *et al.* (2003) dizem que as fibras requerem corantes de características próprias e definidas, que devem apresentar alto grau de afinidade, resistência ao desbotamento, uniformidade na coloração e serem economicamente viáveis.

Existem diversas maneiras de se classificar os corantes como, por exemplo, de acordo com sua constituição química, solidez, aplicação, excitação eletrônica, exposição à luz, etc (TOSCAN *et al.*, 2017).

Um estudo realizado por Robinson *et al.* (2001) aponta quanto a utilização de corantes reativos em indústrias têxteis, principalmente os que são da família dos azocorantes. Estes são recalcitrantes e geram aminas aromáticas pela clivagem redutiva de ligações azo por bactérias, conforme foi discutido por Chargas & Durrant (2001). Pinheiro *et al.* (2000) também realizaram um estudo sobre esses corantes, e deixam claro que são substâncias de caráter carcinogênico e mutagênico.

Figura 3 – Exemplo de azocorante.



. Fonte: Brasil Escola (2015).

Os corantes são os compostos mais problemáticos encontrados nos efluentes têxteis, por sua alta solubilidade na água e baixa degradabilidade (Niebisch *et al.*, 2014). Os corantes reativos são os mais utilizados atualmente, por apresentarem certas vantagens como, por exemplo, a estabilidade frente as condições de pH,

temperatura, reação a luz, além de garantir maior variedade em espectro de cores e possuir viabilidade econômica (GUSMÃO *et al.*, 2014).

A fixação de corantes reativos em tecidos acontece através do grupo eletrofílico que consegue formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas ou com grupos amino, hidroxila e grupos tióis de fibras protéicas, bem como os aminos das poliamidas (Kunz *et al.*, 2002). A formação desta ligação covalente nunca é suficiente para evitar a perda dos corantes durante a linha de produção, por causa disso grandes quantidades de efluentes são gerados com forte coloração advindos da presença de pigmentos que não se fixaram corretamente às fibras (LEDAJIWICZ *et al.*, 2001).

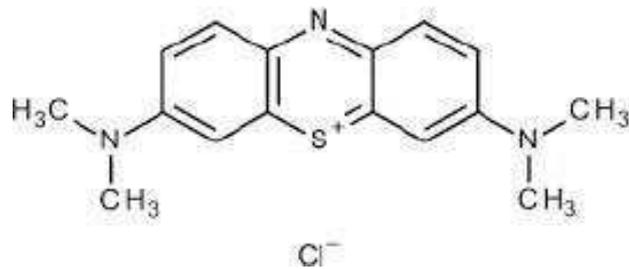
Reis & Revello (2008) descrevem perdas que variam entre 10 e 20% dos corantes utilizados, durante a etapa de lavagem, o que ocasiona uma forte coloração do efluente final. Além destes, estão presentes também nas águas residuais alguns compostos como aminas, gomas, dextrinas, graxas, pectinas, ácido acético, álcoois, sabões e detergentes. Em adição também são encontrados compostos inorgânicos como carbonatos, hidróxido de sódio, sulfato e cloretos, o que faz com que o efluente têxtil apresente alto nível de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos em suspensão e baixa concentração de oxigênio dissolvido. Um dos corantes comumente utilizados por essas indústrias durante os processos de tingimento é o azul de metileno, por possuir baixo custo, não apresentar grandes perdas durante as lavagens e ser de fácil manuseamento.

3.8 Azul de metileno

Esse composto foi pela primeira vez sintetizado em 1876 pelo alemão químico Heinrich Caro, como corante de base anilina para o tingimento de algodão (Marron, 2018). O azul de metileno apresenta baixa toxicidade, baixo custo e é comumente utilizado em pesquisas com caracterização de carvão ativado pelas isoterms de adsorção e possuir um vasto número de trabalhos discutindo suas propriedades como o de Müller *et al.* (2019) e Ferreira *et al.* (2019).

Com formula química $C_{16}H_{18}N_3Cl_3H_2O$, o azul de metileno tem sua nomenclatura dada pela IUPAC como sendo 3,7-bis (Dimetilamino) - cloreto de fenotiazina-5-io (FERREIRA, 2018).

Figura 4 – Estrutura do azul de metileno.



Fonte: Alfredo et al., (2015)

4 METODOLOGIA

A pesquisa se deu de forma experimental no Laboratório de Análise de Águas da Universidade Federal de Campina Grande, *campus* Pombal.

4.1 Preparo da matéria prima

Para início dos experimentos foi realizada a lavagem da matéria prima “casca de arroz” seguindo o procedimento descrito por Reis, Silva e Neves (2015). Uma quantidade X do material foi lavado em água corrente utilizando uma peneira como suporte, esse material foi em seguida lavado em água destilada e misturado a água destilada em ebulição por 50 minutos, afim de remover impurezas.

Após o tempo descrito, o material foi lavado com água destilada corrente a temperatura ambiente, filtrado e posto em uma bandeja metálica, seguindo para a estufa por 24h à 150 °C.

Figura 5 – Preparação da matéria prima.



Fonte: Autoria Própria (2019)

4.2 Análise gravimétrica

A análise gravimétrica foi feita com o objetivo de verificar o quanto de massa seria perdida durante a carbonização do material. Nesse procedimento foram

pesados e enumerados de forma crescente 6 cadinhos que foram pesados e postos em estufa durante 1h a 105 °C.

Após 1h, os cadinhos foram postos em um dissecador para esfriar até temperatura ambiente, e foram pesados novamente. Este procedimento foi realizado até que a massa dos cadinhos estivesse constante.

4.3 Confeção do carvão

Foi realizada a pesagem de aproximadamente 3g de amostra para cada cadinho, que foram cobertos com papel alumínio e postos em uma mufla aquecida a 400 °C por 40 minutos. O mesmo procedimento foi realizado para a confecção de carvão em temperaturas de 500 e 600 °C.

Figura 6 – Casca de arroz para confecção de carvão.



Fonte: Autoria Própria (2019)

Após o tempo decorrido, os cadinhos foram retirados da mufla e deixados em um dissecador para resfriamento em temperatura ambiente. A massa foi pesada em uma balança de precisão e preservada e etiquetada em sacos herméticos para uso posterior.

4.4 Confeção das soluções ativantes

4.4.1 Acetato de Sódio a 3%

Na preparação do acetato de sódio foram pesados 30g do ativante em uma balança de precisão, e dissolvidos em 1L de água deionizada, obtendo uma solução de acetato de sódio a 3%.

4.4.2 Ácido Fosfórico a 0,9%

Foi adicionado 10,6 ml de ácido fosfórico concentrado a 1L de água deionizada para a obtenção da solução ativante de ácido fosfórico na concentração de 0,9%.

4.4.3 Hidróxido de Potássio a 3%

Para a preparação desta solução ativante, inicialmente foi aquecido 1L de água deionizada até o ponto de ebulição, afim de se remover todo o gás carbônico. Após o resfriamento em temperatura ambiente, a água seguiu para uma bandeja com gelo antes de receber o ativante, pois no ponto de mistura há uma reação exotérmica. Foram adicionados 30g de hidróxido de potássio em 1L desta água, para a obtenção da solução ativante a 3%.

4.5 Ativação do carvão

Foram pesados 10g de carvão em uma balança de precisão e colocado em contato com 1L da solução ativante por 30 minutos em agitação, em uma incubadora na velocidade de 120 rpm a 30 °C.

Após os 30 minutos, a solução foi filtrada e colocada para secar em estufa por 12h a 35 °C. Esse procedimento foi realizado para todos os ativantes, na mesma proporção de 10g de carvão para 1L de solução.

4.6 Lixiviação

A lavagem do carvão foi realizada em um agitador Jar-Teste, foram adicionados 10g de carvão ativado a 1L de água deionizada em uma temperatura de 90 °C e postos por 30 minutos em agitação a 120 rpm.

Após 30 minutos, foi medido o pH da solução. O material foi filtrado e a troca de água/filtração aconteceu até que o pH da água estivesse neutro.

Ao atingir pH neutro, o carvão foi filtrado novamente e posto em estufa a 105 °C por 4h para secagem. O material seco foi preservado em sacos herméticos para uso posterior.

4.7 Determinação do pH do carvão

Para a determinação do pH dos carvões obtidos foi realizado uma mistura de 0,5g de cada tipo de carvão (tratado com acetato de sódio, ácido fosfórico, hidróxido de potássio e sem tratamento) em 50ml de água destilada e medido o pH após 1h de contato.

4.8 Curva de calibração do azul de metileno

Pesou-se 1g de azul de metileno em pó, e diluiu-se em 1L de água deionizada em um béquer de 1L, com a ajuda de um bastão de vidro a solução foi homogeneizada. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1L para averiguação.

Posteriormente a solução foi filtrada em um filtro a vácuo, ligado a um kitassato com filtro de porcelana acoplado, e um papel de filtro. Essa filtragem ocorreu com o objetivo de manter a solução estoque homogênea.

A partir da solução de 1000 ppm, foram preparadas soluções estoque de 200 ppm para facilitar a diluição durante a confecção da curva de calibração. O comprimento de onda escolhido foi o de 624nm, e as concentrações de azul de metileno foram de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 ppm.

4.9 Determinação do pH de ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero pode ser definido como o pH em que a superfície do carvão apresenta carga neutra. A metodologia desse procedimento é conhecida como “experimento dos 11 pontos” (GUILARDUCE et al., 2006).

O procedimento se deu ao fazer a mistura de 0,02g do carvão sem ativação sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) após 24h em mistura na incubadora em rotação de 100rpm a 30 °C. Fazendo-se o gráfico de pH inicial com pH final, o pH_{pcz} se define a faixa onde o pH final permanece constante, independente do pH inicial. Portanto, o carvão se comporta como um tampão SHARMA et al., 2009).

4.10 Determinação da isoterma de equilíbrio

Para a obtenção da isoterma do tempo, foram pesados 0,5g de carvão ativado de cada tipo, e testados em 12 tempos diferentes: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60, 120, 180, 720 e 1440 minutos. O carvão foi colocado em contato com a solução ativante e posto em agitação em incubadora pelo tempo desejado em uma velocidade de 120 rpm a 30 °C.

Após atingido o limite de tempo, a solução foi imediatamente filtrada e preservada para leitura posterior no espectrofotômetro.

4.11 Determinação da influência da temperatura

Foi pesado 0,5g de cada tipo de carvão e adicionados 20ml de azul de metileno em concentração de 20ppm, para deixar em agitação na incubadora de acordo com o tempo de equilíbrio de cada carvão, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C. Os testes foram realizados em duplicata.

4.12 Determinação da isoterma de pH

Nesta etapa foram utilizados os resultados obtidos durante os procedimentos de equilíbrio e temperatura, para uma maior eficiência e melhor rendimento do

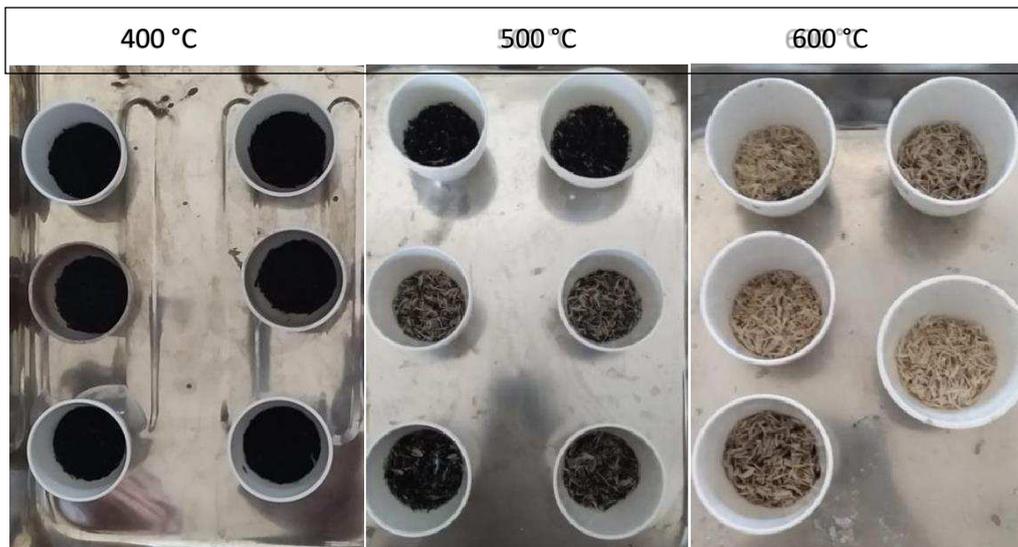
carvão. Foram adicionados 0,5g de carvão de cada tipo e colocado em contato com 20ml de azul de metileno a 20ppm para em seguida executar a manipulação do pH para pontos de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9. Os testes foram realizados em duplicada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Gravimetria - Perda de massa

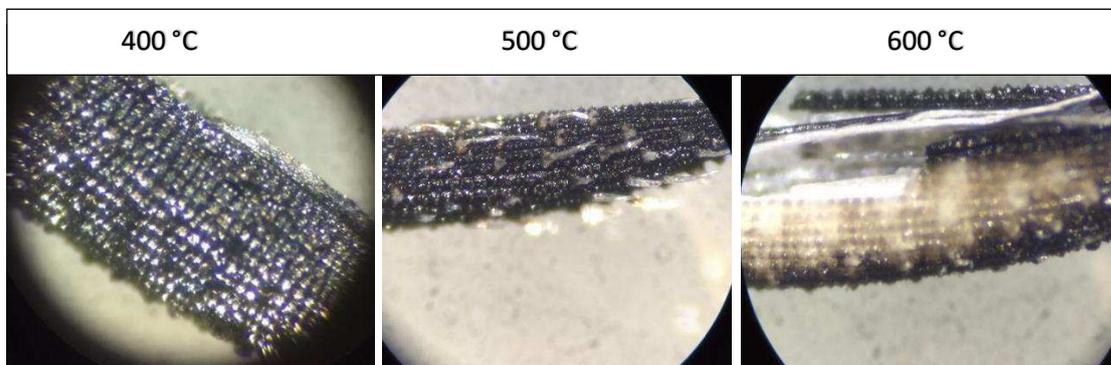
Realizada pirólise nas temperaturas 400, 500 e 600 °C nas amostras, observou-se uma queima irregular, como ilustra a Figura 11. É notável que as amostras submetidas às temperaturas de 500 e 600°C apresentaram pirólise incompleta, melhor observada na Figura 7. Motivo este, que optou-se por dar prosseguimento na amostra submetida à 400 °C por ter apresentado uma queima homogênea.

Figura 7 – Amostras de 400, 500 e 600 °C.



Fonte: Autoria Própria (2019)

Figura 8 – Carvões aproximados 100x.



A Tabela 6 apresenta o percentual de perda de massa da amostra após pirólise a 400 °C indicando uma perda compatível a queima de material carbonáceo.

Tabela 6 – % perda de massa da amostra após pirólise a 400 °C

% perda de massa da amostra após pirólise a 400 °C					
amostra 1	amostra 2	amostra 3	amostra 4	amostra 5	amostra 6
4,44	5,03	4,57	4,74	4,62	4,87

Fonte: Autoria Própria (2019)

5.2 pH inicial de cada carvão

Para fins de enriquecimento de informação, a Tabela 7 apresenta os pHs de cada tipo de carvão após seu respectivo tratamento. É possível observar que as soluções de ativação influenciam no pH natural do carvão, o que possivelmente influenciará na isoterma de pH.

Tabela 7 – pH de cada tipo de carvão.

Tipo de carvão (ativação)	pH
Carvão ativado com Ácido Fosfórico	5,01
Carvão ativado com Acetato de Sódio	6,75
Carvão ativado com Hidróxido de Potássio	9,14
Sem tratamento (carvão puro)	8,16

Fonte: Autoria Própria (2019)

5.3 Isoterma de equilíbrio

As isotermas de equilíbrio buscam determinar em qual tempo a solução apresenta melhor rendimento na relação de adsorção/adsorvente.

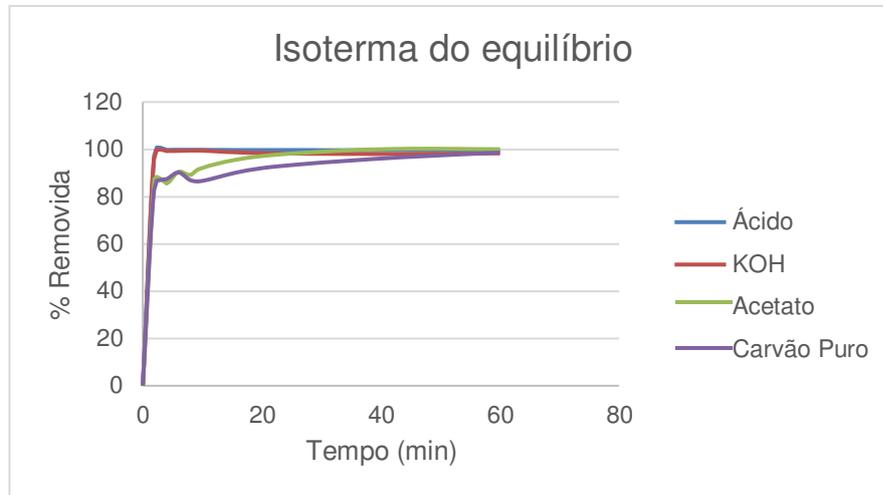
A Figura 9 apresenta a isoterma de equilíbrio para todos os tratamentos, onde é possível observar uma tendência uniforme para todas as amostras. É possível observar que o ácido e o KOH apresentaram praticamente o mesmo comportamento de forma a se sobreporem na imagem. Inicialmente o processo evolui rapidamente, possivelmente devido a uma difusão ocorrida até uma estabilização aos 4 minutos. Valor este que foi escolhido para o tempo de equilíbrio.

Para o tratamento com acetato, a adsorção inicial se apresenta também rapidamente, porém apresenta mais instabilidade, necessitando de um tempo maior para atingir o equilíbrio, tempo este que foi determinado aos 20 minutos.

Para o carvão puro, como já esperado, o tempo de equilíbrio é o maior de todos, chegando aos 60 minutos. Isto pode ser devido ao fato de seus poros se

encontrarem com algumas impurezas o que podem dificultar o acesso aos sítios ativos.

Figura 9 – Isoterma de equilíbrio para o tratamento com ácido fosfórico.



Fonte: Autoria Própria (2019)

Vale a pena apresentar para fins de corroboração com a isoterma de equilíbrio, o processo adsorptivo de forma qualitativa pela paleta de cores apresentada ao longo do tempo como ilustra a Figura 10. É notável que as cores variam de azul a transparente e que o tempo para que ocorra essa mudança depende do tratamento utilizado para ativação química, a coloração transparente representa um percentual significativo de remoção do corante e sugere que o material apresenta um potencial adsorptivo. Vale ressaltar que a cor é um parâmetro importante na avaliação da qualidade dos efluentes, apesar de não apresentar aspecto sanitário.

Figura 10 – Adsorção de diferentes tratamentos de carvão ativado e a variação de tempo.



Fonte: Aatoria Própria (2019)

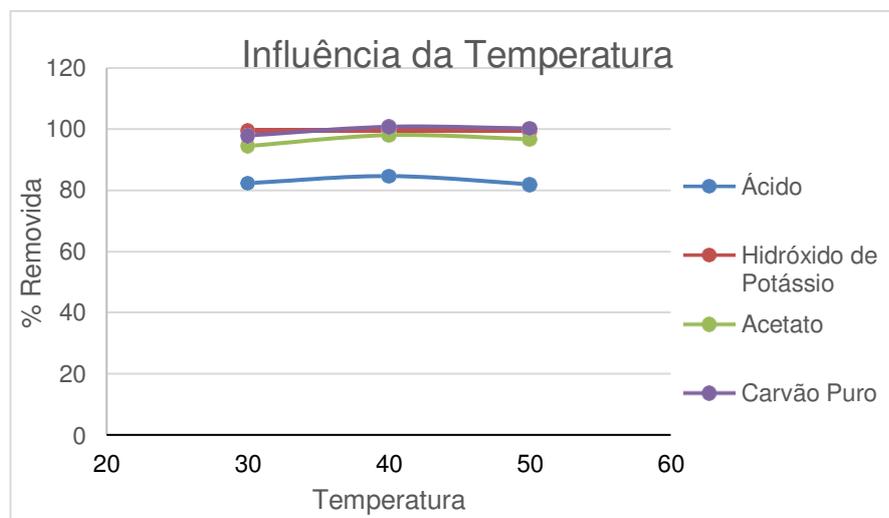
A isoterma apresenta os tempos de 4, 20 e 60 minutos nas ativações de ácido fosfórico e hidróxido de potássio, acetato de sódio e carvão puro respectivamente, obtendo remoções de 99,73; 99,26; 97,1 e 98,59% respectivamente, corroborando estudos como Bugiereck *et al.*, (2014) que utilizou carvão ativado com ácido fosfórico com obtenção de 98% com tempo de equilíbrio de 20 min. Em contrapartida, estes dados contrariam o gasto de energia encontrado por Brum *et al.*, (2008), com o carvão ativado de pergaminho de café com cloreto de zinco que precisou de 14 horas de contato para uma remoção de 97% do corante azul de metileno e Oliveira, Furlan e Zambiasi (2011) obtiveram resultados semelhantes ao analisar a adsorção do carvão de caroço de pêssigo ativado com cloreto de zinco encontrando o tempo de equilíbrio em 200 minutos na remoção de 98% do corante azul de metileno.

5.5 Influência da temperatura

A temperatura é um fator importante para adsorção, influenciando no favorecimento deste processo. A Figura 11 apresenta a influência da temperatura para o carvão sob os diversos tratamentos.

É possível observar que tanto para o carvão puro quanto para o carvão submetido aos quatro tratamentos obtiveram um melhor resultado aos 40°. O tratamento com ácido fosfórico mostrou uma remoção 84,60 %, com hidróxido de potássio 99,75%, com acetato 98,4%.

Figura 11 – Influência da temperatura no carvão sob diversos tratamentos.



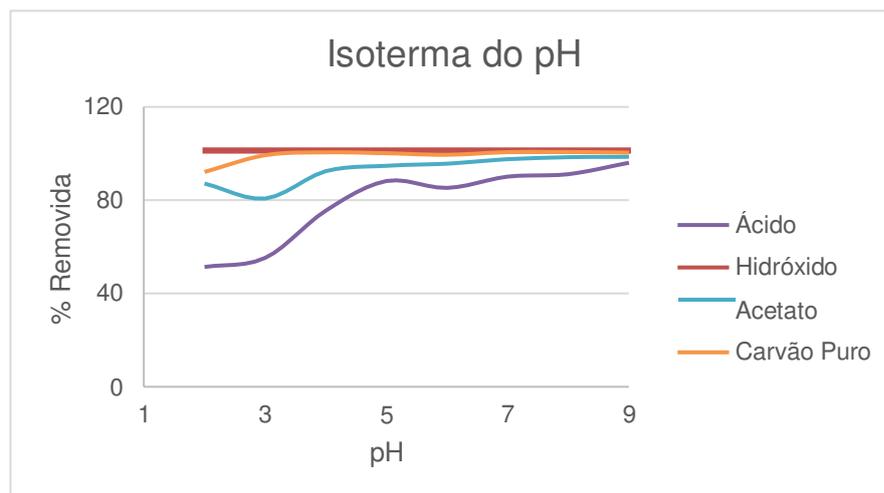
Fonte: Aatoria Própria (2019)

5.6 Isoterma do pH

O pH é um parâmetro fundamental no processo adsorptivo por provocar reações que favoreçam o processo adsorptivo. A Figura 12 apresenta a isoterma de pH para o carvão sob os três tratamentos. É possível observar que para o carvão sob o tratamento com ácido e com acetato a região mais favorável foi a básica em torno de pH 9. Para o carvão sob o tratamento com Hidróxido e o carvão puro o pH não influenciou de forma significativa.

Oliveira, Silva e Viana (2013) testaram variações de caulinita ativada com acetato de potássio para a adsorção, sendo a caulinita natural responsável por ter adsorção máxima em pH 9 e a intercalada teve o pH 7 favorável a adsorção do azul de metileno. O presente estudo obteve resultados semelhantes ao analisar a adsorção com ácido fosfórico e acetato de sódio, pois estes apresentaram pH 9 como favorável a adsorção.

Figura 12 – Isoterma do pH para o carvão sob três tratamentos.



Fonte: Autoria Própria (2019)

5.7 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

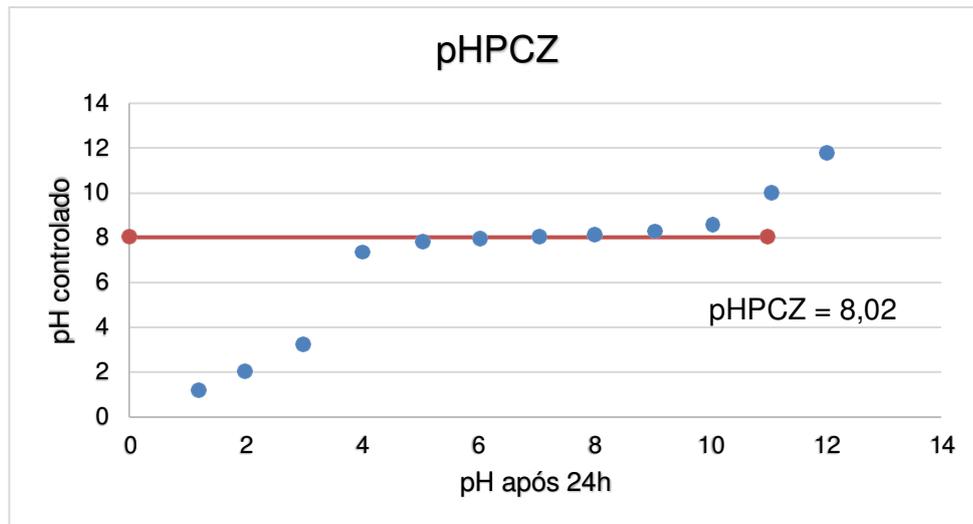
O pH_{PCZ} do adsorvente corresponde a faixa de pH em que as cargas superficiais líquidas dos adsorventes são nulas, ou seja, quando o adsorvente se comporta como tampão.

A Figura 13 apresenta o pH_{PCZ} obtida a partir da construção do gráfico pH inicial x pH final do azul de metileno. É possível observar na faixa de pH inicial de 5 a 9 praticamente não houve variação de pH final das soluções (7,82; 7,94; 8,02; 8,15 e 8,29) após 24 horas, sendo assim o ponto de pH_{PCZ} encontrado foi o de 8,02.

Segundo TAGLIAFERRO et al., (2011), na faixa de pH maior que o pH_{PCZ} a adsorção de cátions é favorável, uma vez que a carga líquida da superfície do

adsorvente, nesse caso, é negativa. Enquanto isso, o pH menor que o pHPCZ favorece a adsorção de ânions, pois a carga líquida do adsorvente, nessa situação, é negativa.

O comportamento apresentado está de acordo com a literatura (PEREIRA et al., 2001; MARIN et al., 2015; SILVA, 2012). O corante utilizado neste estudo possui um grupo sulfonato, responsável por seu caráter aniônico, possuindo, portanto, carga superficial negativa. De acordo com a análise do pHPCZ, tem-se que em meio ácido ($\text{pH} < 5$) a superfície do adsorvente é carregada positivamente, sendo assim, segundo AlDegs et al. (2000), como a superfície do adsorvente possui cargas positivas em pH menores que 5, existe uma alta atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e o corante aniônico, o que explica o fato da adsorção do corante ser favorecida em pH inferior a 5. O resultado obtido condiz com o encontrado por Martins et al. (2013), Fiorentin et al. (2010) e Fagundes-Klen et al. (2012), quando pesquisaram a adsorção do mesmo corante utilizando carvão ativado, bagaço de laranja e a macrófita *Salvinia* Sp., respectivamente. Por outro lado, no estudo realizado por Borges (2006), que investigou a adsorção do corante Azul Reativo 5G em sistema batelada e em leito fixo utilizando como adsorvente o carvão ativado, os resultados mostraram que o pH 7,25 foi o mais favorável à adsorção. Além disso, na pesquisa realizada por Módenes et al. (2011) sobre a utilização da macrófita *Egeria Densa* na biossorção do corante Azul Reativo 5G em processo batelada as melhores condições de operação foram obtidas para pH igual a 1. Dessa forma, pode-se afirmar que a melhor condição de pH da solução, quando analisadas para o mesmo corante, depende do tipo de adsorvente empregado no processo.

Figura 13 – pH_{pcz} .

Fonte: Aatoria Própria (2019)

6 CONCLUSÕES

O carvão tratado com hidróxido apresentou-se com mais eficiência para o processo adsorptivo, mostrando-se com uma maior estabilidade em relação a pontos de influência determinante como o pH e temperatura e com a vantagem de atingir o equilíbrio aos 4 minutos, com remoção acima de 98% potencializando para indústria um caminho alternativo com grandes resultados em termos de custo-benefício.

Através dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que o adsorvente carvão de casca de arroz foi eficiente na remoção do corante Azul de Metileno *in natura* e em todos os tratamentos, apresentando boa capacidade de adsorção. Desta forma, sugere-se que tal adsorvente pode ser utilizado com elevada eficiência na remoção do corante Azul de metileno de efluentes têxteis.

7 REFERÊNCIAS

- ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. **Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro.** ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, v. 18, n. 2, p. 115-122, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/esa/v18n2/a03v18n2> Acesso em 18 jun. 2019.
- Alfredo, A. P. C. et al. **Adsorção de Azul de Metileno em Casca de Batata Utilizando Sistemas em Batelada e Coluna de Leito Fixo.** Revista Virtual de Química, Apucarana, v. 7, n. 6, p.1909-1920, 2015. Disponível em: <http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v7n6a02.pdf> Acesso em 18 nov. 2019
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **NBR 10.004: Resíduos sólidos: classificação.** Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <http://analiticaqmresiduos.paginas.ufsc.br/files/2014/07/Nbr-10004-2004-Classificacao-De-Residuos-Solidos.pdf>. Acesso em 18 jun. 2019
- BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J.S. **Problemática dos metais nos resíduos gerados em estações de tratamento de água.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21FEIRA INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 4. ABES, 2001. p. 1-8. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522013000200003. Acesso em 20 jun. 2019
- BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review.** CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, v. 157, p. 277–296, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/reference/94637>. Acesso em 21 jun. 2019
- BOTTANI, E., TASCÓN, J. **Adsorption by Carbons.** ELSEVIER SCIENCE & TECHNOLOGY BOOKS, 2008. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=J6ZhC2qn7NcC&oi=fnd&pg=PP1&dq=BOTTANI,+E.,+TASCÓN,+J.+Adsorption+by+Carbons.+Elsevier+Science+%26+Technology+Books,+2008.&ots=61otxBmzHY&sig=0cO8g1SCbiz8Fdr0QHs6FtCIS4c#v=onepage&q=BOTTANI%20E.%20TASCÓN%20J.%20Adsorption%20by%20Carbons.%20Elsevier%20Science%20%26%20Technology%20Books%202008.&f=false>. Acesso em 10 jun. 2019
- BRUM, Sarah Silva *et al.* **Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café.** Química Nova, Lavras, MG Brasil, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 24 jul. 2008. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000500019. Acesso em: 22 nov. 2019.
- BUGIERECK, A. M. *et al.* **Adsorção de corante catiônico por carvão ativado de casca de banana.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, SC Brasil, p. 4-7, 19 out. 2014. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1119-20888-156155.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2019.

CARVALHO, M.B., VIEIRA, G. E. G. **Características e Utilização de Adsorvente Carbonoso Obtido em Processo de Pirólise a Partir de Lodo de ETE – Uma Revisão**, *Biomassa & Energia*, v.4, n.2, p. 113-120, 2011.

Disponível em:

<https://revistas.unicentro.br/index.php/RECEN/article/download/2925/2351>. Acesso em 19 jun. 2019

CASTILLA M.C. **Eliminacion de Contaminantes Orgânicos de las águas mediante adsorción em materiales de carbón**, Granda – Espanha DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGÁNICA, FACULTAD DE CIENCIAS, 2004.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479703002032>. Acesso em 12 set. 2019.

Cavalcante, L. S., Batista, N. C., Badapanda, T., Costa, M. G. S., Li, M. S., Avansi, W., Mastelaro, V. R., Longo, E., Espinosa, J. W. M., & Gurgel, M. F. C. (2013). **Local electronic structure, optical bandgap and photoluminescence (PL) properties of Ba (Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃ powders**. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(3), 1035-1045. Disponível em: <http://cdmf.org.br/2013/04/29/local-electronic-structure-optical-bandgap-and-photoluminescence-pl-properties-of-bazr0-75ti0-25o3-powders/>. Acesso em: 17 nov. 2019.

Chagas, E., & Durrant, L. R. (2001). **Decolorization of azo dyes by Phanerochaete chrysosporium and Pleurotus sajor caju**. *Enzyme and Microbial Technology*, 29(8-9), 473-477. Disponível em:

https://www.academia.edu/22825177/Decolorization_of_azo_dyes_by_Phanerochaete_chrysosporium_and_Pleurotus_sajorcaju. Acesso em 19 nov. 2019.

COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO DISTRITO FEDERAL, CAESB. **Como a Água é Tratada**.

Disponível em: <https://www.caesb.df.gov.br/como-a-agua-e-tratada.html>. Acesso em: 22 jun. 2019.

CONAMA. [Constituição (1986)]. **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 20, DE 18 DE JUNHO DE 1986**. [S. l.: s. n.], 1986. Disponível em:

http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Portaria/1986/res_conama_20_1986_revvd_classificacaoaguas_altrd_res_conama_274_2000_revvd_357_2005.pdf. Acesso em: 18 nov. 2019.

Corseuil, H. X., Monier, A. L., Fernandes, M., Schneider, M. R., Nunes, C. C., Rosario, M., & Alvarez, P. J. J. (2011). **BTEX plume dynamics following an ethanol blend release: geochemical footprint and thermodynamic constraints on natural attenuation**. *Environmental Science & Technology*, 45(8), 3422-3429. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21410252>. Acesso em: 17 nov 2019.

CUSSLER E.L. **Difussion, mass transfer in fluid systems**. New York – USA: 2ª ed. Edt. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 1997.

DELLA, V. P., KÜHN, I., HOTZA, D. **Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica**. QUÍMICA NOVA, v. 24, p.778-782, 2001. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422001000600013&script=sci_abstract&tlng=es. Acesso em 22 jun. 2019

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. **Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite**. CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, v. 124, p. 89-101, nov. 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706003184>. Acesso em 16 set. 2019.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO, PORTO. 2005. Disponível em: <http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12811/2/Texto%20integral.pdf>. Acesso em 17 set. 2019.

FERREIRA, Giulio W. **MODELAGEM DA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO POR CARVÃO ATIVADO DE BORRA DE CAFÉ EM COLUNA DE LEITO FIXO**. 2018. X p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR. Londrina, Paraná. Disponível em: http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/10405/1/LD_COLIQ_2018_1_02.pdf. Acesso em: 17 nov 2019.

FERREIRA, Isabelle Fonseca et al. **REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO POR ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE COCO (COCOS NUCIFERA L.)**. Ciências exatas e tecnológicas, Alagoas, v. 5, n. 2, p. 339-348, 15 maio 2019. Disponível em: <https://periodicos.set.edu.br/index.php/fitsexatas/article/view/6808/3399>. Acesso em: 4 dez. 2019.

FOGLER, H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 3 rd ed., PRENTICE – HALL PTR, 1998.

GUILARDUCI, V.V.S., MESQUITA, J.P., MARTELLI, P.B., GORGULHO, H.F., **“Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino”**. Química Nova, 29, 1226-1232, 2006. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol29No6_1226_14-AR05422.pdf. Acesso em: 17 nov. 2019.

GUIMARÃES, G. C. **Estudo de adensamento e desidratação dos resíduos gerados na ETA-Brasília**. Universidade de Brasília. Brasília. 2007. Disponível em: http://www.ufjf.br/engsanitariaeambiental/files/2014/02/TFC_Adriana.pdf. Acesso em 22 jun. 2019.

Gusmão, K. A. G., Gurgel, L. V. A., Melo, T. M. S., Carvalho, C. F., & Gil, L. F. (2014). **Adsorption studies of etherdiamine onto modified sugarcane bagasses**

in aqueous solution. Journal of Environmental Management, 133, 332-342. Disponível em: <http://professor.ufop.br/legurgel/publications/adsorption-studies-etherdiamine-modified-sugarcane-bagasses-aqueous-solution>. Acesso em 17 nov. 2019

GÜRSES, A.; Docgar, C.; Karaca, S.; Açıkıldiz, M.; Bayrak, R. **Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. seeds and its adsorption characteristics for dye.** JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS B131 p.254–259, Novembro 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405005479>. Acesso em 16 set. 2019

HAGHSERESHT, F.; Nouri, S.; Finnerty, J.J.; Lu, G.Q. **Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon.** J. Phys. Chem. B106 p.10935 – 10943, Junho 2002. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp025522a>. Acesso em 18 nov. 2019.

Hirschler, R., Oliveira, D. F., & Lopes, L. C. (2011). **Quality of the daylight sources for industrial colour control.** Coloration Technology, 127(2), 88-100. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-530X2019000100215&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em 17 nov. 2019.

IBGE – Instituto Brasileiro de Economia e Estatística. Indicadores IBGE - **Estatística da Produção Agrícola.** Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistematico-da-producao-agricola.html?=&t=resultados>. Acesso em 18 nov. 2019

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, ISO 24512. **Activities relating to drinking water and wastewater services -- Guidelines for the management of drinking water utilities and for the assessment of drinking water services.** [S.l.: s.n.], 2012. única p. Disponível em: <https://www.iso.org/standard/37248.html>. Acesso em 17 nov. 2019

LANGMUIR, J. **The adsorption of gases on planes of glassmica and platinum**". J. Amer. Chem., v.40, p.1361, 1918. Disponível em: <http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000%20WC/PDF/J%20Ame%20Che%20Soc40,%201361.pdf>. Acesso em 15 set. 2019.

Ledakowicz, S., Solecka, M., & Zylla, R. (2001). Biodegradation, decolourization and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. Journal of Biotechnology, 89(2-3), 175-184. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11500211>. Acesso em 19 nov. 2019.

LILLO – RÓDENAS, M.A.; Fletcher, A.J.; Thomas, K.M.; Cazorla – Amorós, D.; Linares – Solano, A. **Competitive adsorption of a benzene–toluene mixture on activated carbons at low concentration.** Carbon 44 1 p.455–1463, Janeiro 2006. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622305007220>. Acesso em 18 set. 2019.

LIMA, RAQUEL BOHN. **PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVO A PARTIR DO SUBPRODUTO RESULTANTE DA LIXÍVIA ALCALINA DA CINZA DA CASCA DO ARROZ**. 2010. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO (Engenharia Química) - Mestre, Florianópolis, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/94292>. Acesso em 22 jun. 2019.

MACIEL, Gabriela P. S. **Trace Analysis of Carbazole in Commercial Diesel by using Adsorption on Activated Biochar from Rice Husk Pyrolysis**. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING RESEARCH & SCIENCE, [S. l.], p. Vol-3, 8 ago. 2017. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/170749/001047399.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 13 set. 2019.

MARCKMANN, Karina; Oliveira, Antônio Martins Barboza (orientador); da Silva, Maria Isabel Pais (co-orientadora); Petkowicz, Diego Ivan (co-orientador). **Uso de carvão ativado proveniente da cinza de casca de arroz em tratamento de água e efluentes** Rio de Janeiro, 2016. 71 p. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO. Disponível em: http://www.urb.pucRio.br/dissertacao/dissertacao_karina_marckmann.pdf. Acesso em: 21 jun. 2019.

MARRON, Renan. Azul de Metileno – **A Bala Mágica**. Obiohacker, [S. l.], p. 1.1, 14 ago. 2018. Disponível em: <<https://obiohacker.com.br/2018/08/14/azul-de-metileno-a-bala-magica/>>. Acesso em: 21 nov. 2019.

MARSH, H., RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**. Elsevier Science & Technology Books, 2006. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=UaOXSk2vFVQC&oi=fnd&pg=PP1&dq=MARSH,+H.,+RODRIGUEZ-REINOSO,+F.+Activated+carbon.+Elsevier+Science+%26+Technology+Books,+2006&ots=Qw_adZLwRn&sig=QOIUEIYu2cNyGhiSjcbjk5kfsC8#v=onepage&q=MARSH%2C%20H.%2C%20RODRIGUEZ-REINOSO%2C%20F.%20Activated%20carbon.%20Elsevier%20Science%20%26%20Technology%20Books%2C%202006&f=false. Acesso em 22 jun. 2019.

MASEL, Richard I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York – USA: 1ª ed.

MAYER, Flávio Dias; HOFFMANN, Ronaldo; RUPPENTHAL, Janis E. **Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz**. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO DA UNESP, 13. Bauru, SP. Anais eletrônicos. Bauru: UNESP, 2006. Disponível em: http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/124.pdf. Acesso em: 22 jun. 2019.

MUCCIACITO, J. C. **Uso eficiente do carvão ativado como meio filtrante em processos industriais.** REVISTA MEIO FILTRANTE, 2009. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/uso-eficiente-do-carvao-ativado-como-meio-filtrante-em-processos-industriais/>. Acesso em 22 jun. 2019.

MEHTA, P.K. Rice husk ash - **A unique supplementary cementing material.** In: ADVANCES IN CONCRETE TECHNOLOGY. Ed. V.M. Malhotra, Canmet, Canada: Ottawa, 1992, p. 407- 431. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/94292/290725.pdf.txt?sequence=2>. Acesso em 22 jun. 2019.

MOLINA-SABIO, M., RODRIGUEZ-REINOSO, F., CATURLA, F., SELLES, M. J. **Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid,** Carbon, v.33, p.1105–1113, 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000862239500059M>. Acesso em 22 jun. 2019.

MÜLLER, Laura et al. **Adsorção do azul de metileno em serragem de Pinus elliottii (pinus) e Drepanostachyum falcatum (bambu).** Eng Sanit Ambient, Santa Catarina, v. 24, n. 4, p. 687-695, 8 ago. 2019. DOI 10.1590/S1413-41522019160344. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/esa/v24n4/1809-4457-esa-s1413-41522019160344.pdf>. Acesso em: 3 dez. 2019.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: [s. n.], 2014. 256 p. ISBN 978-85-7485-186-0. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf. Acesso em 16 set. 2019.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. **Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (Hevea brasiliensis) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms.** Journal of Environmental Sciences, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, 2008. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19143339>. Acesso em 14 set. 2019.

Niebisch, C. H., Foltran, C., Serra Domingues, R. C., & Paba, J. (2014). **Assessment of Heteroporus biennis secretion extracts for decolorization of textile dyes.** International Biodeterioration & Biodegradation, 88, 20-28. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-530X2019000100215&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em 18 nov. 2019

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. **Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio.** 2013. Tese de Pós-Graduação (Programa de Pós-Graduação em Geociências) -, Cuiabá, MT Brasil, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v59n350/21.pdf>. Acesso em 22 nov. 2019.

ÖZKAYA, B. **Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models.** JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS B129 p.158 – 163, Setembro 2005. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405005108>. Acesso em 15 set. 2019.

OLIVEIRA, M. P.; FURLAN, L.; ZAMBIAZI, R. C. **Aplicação de carvão ativado na remoção do corante azul de metileno**. 51^o Congresso Brasileiro de Química, São Luís, MA Brasil, p. Única, 31 out. 2011. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2011/trabalhos/5/5-909-11658.htm>. Acesso em 22 nov. 2019.

PATRICK, J. W. **Porosity and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1995. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=hThZ3fa9uz0C&pg=PA371&lpg=PA371&dq=PATRICK,+J.+W.+Porosity+and+applications.+New+York:+John+Wiley+%26+Sons,+1995.&source=bl&ots=7tS3cFEvRt&sig=ACfU3U0oPGPfSsil19EvY-Fsj0i2_FUsNQ&hl=pt-BR&sa=X&ved=2ahUKEwjly42R7__iAhVWH7kGHV6XBJEQ6AEwAnoECAGQAQ#v=onepage&q=PATRICK%2C%20J.%20W.%20Porosity%20and%20applications.%20New%20York%3A%20John%20Wiley%20%26%20Sons%2C%201995.&f=false. Acesso em 22 jun. 2019.

Pinheiro, H. M., Touraud, E., & Thomas, O. (2000). **Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters**. *Dyes and Pigments*, 61(2), 121-139. Disponível em: [https://www.scirp.org/\(S\(i43dyn45teexjx455qlt3d2q\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1202695](https://www.scirp.org/(S(i43dyn45teexjx455qlt3d2q))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=1202695). Acesso em 17 nov. 2019.

POUEY, M. T., DAL MOLIN, D. C. C., BERGMANN, C. P. **Avaliação de diferentes processos de moagem de cinzas de casca de arroz residuais com diferentes características mineralógicas através do Índice de Atividade Pozolânica**. In: 49^o CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO – CBC 2007, Bento Gonçalves, **Anais...** Bento Gonçalves: CBC, 2007. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/7733/000554896.pdf?sequence=1>. Acesso em 20 jun. 2019

PORTAL, Saneamento Básico; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT. **Norma fornece diretrizes para a gestão dos prestadores de serviços de água e para a avaliação dos serviços de água potável**. Disponível em: <https://www.saneamentobasico.com.br/norma-fornece-diretrizes-para-a-gestao-dos-prestadores-de-servicos-de-agua-e-para-a-avaliacao-dos-servicos-de-agua-potavel/>. Acesso em 22 jun. 2019.

QUEIROZ, Marluce et al. **Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos**. *Gest. Prod.*, São Carlos, v. 26, n. 1, ed. 1149, p. 3-5, 2019. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/gp/v26n1/0104-530X-gp-26-1-e1149.pdf>. Acesso em: 18 nov. 2019.

REIS, Amanda da Silva; SILVA, Niléia Cristina; NEVES, Ubaldo Martins. **Produção de carvão ativado a partir de casca de arroz**. *Revista Interdisciplinar da*

Universidade Federal do Tocantins, [S. l.], p. 93-98, 2015. Disponível em: <https://sistemas.uft.edu.br/periodicos/index.php/desafios/article/download/1551/8345/>. Acesso em: 20 nov. 2019.

ROOSTEI, N.; Tezel, F.H.; **Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption**. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT v.70 p.157–164, Novembro 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479703002032>. Acesso em 15 set. 2019.

ROZADA, F.; Otero, M.; Morán, A.; García, A.I. **Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: Production and optimization**. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS B124 p.181–191, Junho 2005. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15955625>. Acesso em 16 set. 2019

SAKAI, Suzana. **Desinfecção de água: os principais sistemas disponíveis no mercado**. Edição Nº 10 - dezembro de 2012/janeiro de 2013 - Ano II. Disponível em: <http://www.revistatae.com.br/edicoes.asp?fase=C&id=120>. Acesso em 22 jun. 2019.

SCHETTINO, Miguel A. *et al.* PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO QUIMICAMENTE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ. **Quim. Nova**, [S. l.], 29 ago. 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000700031. Acesso em 22 jun. 2019

SCHMIDT, Cristine Grings. **Desenvolvimento de filtros de carvão ativado para remoção do cloro da água potável**. 2011. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Mestre, Porto Alegre - RS, 2011. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/28835>. Acesso em: 23 jun. 2019.

SCHNEIDER, Eduardo Luiz et al. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/handle/tede/1869>. Acesso em: 12 set. 2019.

SHARMA, Y. C. et al. **Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir**. Energy & Fuels, Washington, DC, v. 23, n. 6, p. 2983-2988, 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef9001132>. Acesso em 17 nov. 2019.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO - SNIS. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto** - Brasília, 2014. Disponível em: http://www.epsjv.fiocruz.br/upload/Diagnostico_AE2014.pdf. Acesso em 21 jun. 2019

SP, SABESP. **Tratamento de água**. SÃO PAULO: [s.n.], 2017. 1 p. Disponível em <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=47>. Acesso em 22 jun. 2019.

SRIVASTAVA, V.C.; Swamy, M.M.; Mall, I.D.; Prasad, B.; Mishra, I.M. **Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects** v.272 p.89 – 104, Setembro 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775705005352>. Acesso em 14 set. 2019.

Toscan, A., Morais, A. R. C., Paixão, S. M., Alves, L., Andreaus, J., Camassola, M., Dillon, A. J. P., & Lukasik, R. M. (2017). **High-pressure carbon dioxide/water pre-treatment of sugarcane bagasse and elephant grass: assessment of the effect of biomass composition on process efficiency.** *Bioresource Technology*, 224, 639 - 647. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27955864>. Acesso em 18 nov. 2019

TSUTIYA, M. T.; HIRATA, A. Y. I-025 – **Aproveitamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água do estado de são paulo.** IN: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. João Pessoa. ABES, 2001. p. 9, 20. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/caliagua/brasil/i-025.pdf>. Acesso em 19 jun. 2019

VALCARENCHI, G. *et al.* **Adsorção de azul de metileno de solução aquosa com utilização de pó de serragem de mdf e madeirite e carvão ativado granular.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, SC Brasil, p. 3-6, 19 out. 2014. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/download-pdf/245/17675>. Acesso em 19 nov. 2019.

WALTER, Jaqueline Paula; ROSSATO, Marivane Vestena. **Destino do resíduo casca de arroz na microrregião de restinga seca - rs: um enfoque à responsabilidade sócio ambiental.** CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO, [S. l.], 5 ago. 2010. Niterói, RJ, Brasil, 5, 6 e 7 de agosto de 2010. Disponível em: http://www.inovarse.org/sites/default/files/T10_0261_1040.pdf. Acesso em 21 jun. 2019

WERLANG, Eliana Betina *et al.* **Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais.** REVISTA JOVENS PESQUISADORES, Santa Cruz do Sul, 2013. Disponível em: <https://online.unisc.br/seer/index.php/jovenspesquisadores/article/download/3600/2675> Acesso em 20 jun. 2019