

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
PRÓ REITORIA DE PÓS GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA AGRÍCOLA**



TESE



**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
PROCESSAMENTO E ARMAZENAMENTO DE PRODUTOS AGRÍCOLAS**

PRODUÇÃO DE ADSORVENTES UTILIZANDO RESÍDUO DE CAJÁ (*Spondias mombin* L.) PARA O TRATAMENTO DE DISRUPTORES ENDÓCRINOS

ERNANE NOGUEIRA NUNES

CAMPINA GRANDE - PB

FEVEREIRO – 2018

ERNANE NOGUEIRA NUNES

PRODUÇÃO DE ADSORVENTES UTILIZANDO RESÍDUO DE CAJÁ (*Spondias mombin* L.) PARA O TRATAMENTO DE DISRUPTORES ENDÓCRINOS

Tese apresentada ao **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola – PPGEA, do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais – CTRN, da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG**, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Agrícola.**

Prof. Orientador: Dra. Ana Paula Trindade Rocha

CAMPINA GRANDE - PB

FEVEREIRO – 2018

N972p

Nunes, Ernane Nogueira.

Produção de adsorventes utilizando resíduo de cajá (*Spondias mombin* L.) para o tratamento de disruptores endócrinos / Ernane Nogueira Nunes. – Campina Grande, 2018.

103 f. ; il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2018.

"Orientação: Prof. Dr. Ana Paula Trindade Rocha".

Referências.

1. Biomassa. 2. Carvão Ativado. 3. Cinética de Adsorção. 4. Meio Ambiente. 5. Saúde. I. Rocha, Ana Paula Trindade. II. Título.

CDU 634.442(043)

AGRADECIMENTOS

Nestes quatro anos muitos passaram, alguns ficaram, mas todos deixaram conhecimento e ajudaram bastante neste trabalho e em minha vida. Enfim... muito a agradecer...

*Ao **Grande Arquiteto do Universo**, que em sua graça permitiu que eu subisse novamente, mais um degrau na escada da vida;*

*Aos meus pais **Eliseu Nunes Nogueira e Maria Neusirene Nogueira Nunes**, pelo apoio em minha vida estudantil e por uma base familiar sólida; Ao meu irmão **Ednardo Lúcio Nogueira Nunes**, sua esposa **Ana Patrícia Ferreira Guimarães** pelos bons conselhos e aos meus sobrinhos **Cauã Guimarães e Caíque Guimarães**, por me mostrar como a vida realmente é, e como deve existir paz e amor no ambiente familiar; A minha esposa **Rayanne Sales** pelo amor e paciência, e a toda sua família pelo apoio emocional e carinho dedicados a mim, principalmente aos seus pais **Rui Sales e Mônica Batista**, que sempre me trataram como um filho e me ajudaram em muitos momentos difíceis desta jornada;*

*A todos os mestres que participaram de minha vida estudantil e acadêmica, em especial aos professores **Dr. Reinaldo Farias, Dr. Carlos Antônio Belarmino Alves e a Dra. Silvanda Silva**, por me ensinarem como desenvolver ciência com seriedade e que o caminho é bem mais fácil, quando temos excelentes profissionais e seres humanos ao nosso lado;*

*A minha orientadora, **Dra. Ana Paula Trindade Rocha** e ao seu esposo **Dr. Gilmar Trindade de Araújo** por me guiarem nesta jornada acadêmica, sendo sempre sinceros e gentis. A minha banca de defesa, formada também pelos doutores **Rennan Gusmão, Nilton Silva e Josivanda Gomes**, obrigado pelas valorosas contribuições;*

*A todos os amigos e colegas que fiz no decorrer desta jornada, os quais saúdo nas pessoas de **Silas Sandro, MSc. Alison Borges, MSc. Adelino Guimarães, Dr. Dyego Santos, MSc. Adeilton Padre, MSc. Robson, MSc. Jacó Martins, MSc. MSc. Ana Nery Martins**, aos alunos de graduação **Dheyvisson, Ana Teresa, Larissa Monique, Thaís e Layanne** pelo apoio físico, espiritual e psicológico que sempre me forneceram;*

*Aos funcionários da UFCG, **Dra. Renata Duarte, MSc. Rebeca, Dr. Jardes Caiçara, Zé Lopes, Renato Cajá, Paulinho, Renato, Gilberto**, e aos seus respectivos laboratórios de trabalho, no qual agradeço aos professores **Dra. Líbia e Dr. Kepler**.*

*A fábrica de **Polpa de Frutas Tropical**, pela disponibilização do material;*

Enfim... a todos que fazem o Programa, como secretários, coordenadores, professores e demais funcionários, pela atenção e disponibilidade sempre que precisei...

MUITO OBRIGADO!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS.....	8
RESUMO GERAL	10
GENERAL ABSTRACT	11
INTRODUÇÃO GERAL	12
ARTIGO I - DISRUPTORES ENDÓCRINOS EM AGUAS DESTINADAS A ATIVIDADES HUMANAS E SEU TRATAMENTO COM ADSORVENTES PRODUZIDOS COM RESÍDUOS VEGETAIS: UMA REVISÃO	14
RESUMO	14
ABSTRACT	14
INTRODUÇÃO	15
DISRUPTORES ENDÓCRINOS: CONCEITOS E COMO AGEM?	16
DISRUPTORES ENDÓCRINOS: COMO ELES CHEGAM AO MEIO AMBIENTE?	18
DISRUPTORES ENDÓCRINOS: RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO ADSORVENTE, POSSÍVEL SOLUÇÃO?.....	21
DISRUPTORES ENDÓCRINOS: QUAIS AS PERSPECTIVAS?.....	24
CONSIDERAÇÕES FINAIS	27
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27
ARTIGO II - CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSA DE CAJÁ (<i>Spondias mombin</i> L.) PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO	38
RESUMO	38
ABSTRACT	38
INTRODUÇÃO	38
MATERIAL E MÉTODOS.....	40
PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	40
ANÁLISES TÉRMICAS	41
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM A TRANSFORMAÇÃO DE FOURRIER – FTIR	41
RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA, DENSIDADES APARENTE E REAL.....	41
pH, TEOR DE ÁGUA, CINZAS VOLÁTEIS, CARBONO FIXO E EXTRATIVOS	43
TEOR DE LIGNINA TOTAL, CELULOSE E POLIOSES	44
ANÁLISES TÉRMICAS	45
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	47
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM A TRANSFORMAÇÃO DE FOURRIER – FTIR	48
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

ARTIGO III - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE CAROÇO DE CAJÁ (<i>Spondias mombin</i> L.)	56
RESUMO	56
ABSTRACT	56
INTRODUÇÃO	57
PARTE EXPERIMENTAL	58
PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	58
PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	58
ATIVAÇÃO.....	59
CARBONIZAÇÃO E LAVAGEM.....	59
CARACTERIZAÇÃO	60
RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
RENDIMENTO DE CARBONIZAÇÃO, RENDIMENTO DE LAVAGEM, CINZAS, DENSIDADE APARENTE E DENSIDADE REAL.....	62
pH DE CARGA ZERO, GRUPOS ÁCIDOS E BÁSICOS DE BOEHM	66
ÁREA SUPERFICIAL BET, ÁREA SUPERFICIAL DE LANGMUIR, ÁREA SUPERFICIAL EXTERNA, ÁREA DE MICROPOROS, VOLUME DE MICROPOROS E TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA	67
EDX.....	70
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	71
CONCLUSÃO	72
MATERIAL SUPLEMENTAR	73
AGRADECIMENTOS	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
ARTIGO IV - ADSORÇÃO DE ÁCIDO DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO COM BIOMASSA DE CAJÁ (<i>Spondias mombin</i> L.)	84
RESUMO	84
ABSTRACT	84
INTRODUÇÃO	85
MATERIAL E MÉTODOS	87
ADSORVENTE	87
ADSORVATO	88
ADSORÇÃO DO 2,4-D.....	88
CINÉTICA DE ADSORÇÃO	89
RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
ADSORÇÃO DO 2,4-D.....	89
CINÉTICA DE ADSORÇÃO	91
CONCLUSÃO	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO II

- Figura 1.** (1) - a) Análise de TG, b) análise de DTA e (2) - Análise de DSC da biomassa, sob atmosfera de 50 mL.min⁻¹ de N₂ e razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹..... 46
- Figura 2.** Micrografia da biomassa de caroço de cajá (*S. mombin* L.), na ampliação de 1000x 48
- Figura 3.** Espectro na região do infravermelho no pó de caroço de cajá (*S. mombin* L.)..... 49

ARTIGO III

- Figura 1.** Superfície plana e o Gráfico de Pareto da variável RC em relação a temperatura (x2) e o tempo de carbonização (x3)..... 63
- Figura 2.** Superfície plana e o Gráfico de Pareto da variável RL em relação a temperatura (x2) e o tempo de carbonização (x3)..... 64
- Figura 3.** Superfície plana e o Gráfico de Pareto da variável CIN em relação a temperatura (x2) e o tempo de carbonização (x3)..... 65
- Figura 4.** Curvas de adsorção de N₂ pelos 11 carvões ativados produzidos a partir de caroço de cajá (*S. mombin* L.) 69
- Figura 5.** Resumo das micrografias dos carvões ativados C1, C3, C4, C5, C7 e C10 em diferentes ampliações 72
- Figura 1S.** Valores de ph de carga zero (PCZ) para todos os carvões ativados CA obtidos a partir de biomassa de cajá (BC)..... 78
- Figura 2S.** Valores de ph de carga zero (PCZ) para todos os carvões ativados CA obtidos a partir de biomassa de cajá (BC)..... 79
- Figura 3S.** MEV detalhadas dos carvões ativados C1, C2 e C3 em diferentes ampliações ... 80
- Figura 4S.** MEV detalhadas dos carvões ativados C4, C5 e C6 em diferentes ampliações ... 81
- Figura 5S.** MEV detalhadas dos carvões ativados C7, C8 e C9 em diferentes ampliações ... 82
- Figura 6S.** MEV detalhadas dos carvões ativados C10 e C11 em diferentes ampliações 83

ARTIGO IV

- Figura 1.** Estrutura química da molécula do 2,4-D 88

Figura 2. Gráficos q_e versus C_e para as concentrações de a) 1,00 mg.L ⁻¹ ; b) 200,00 mg.L ⁻¹ e c) 500,00 mg.L ⁻¹	90
Figura 3. Ajustes aos isothermas de Langmuir e Freundlich para as concentrações de a) 1,00 mg.L ⁻¹ ; b) 200,00 mg.L ⁻¹ e c) 500,00 mg.L ⁻¹ , onde B são os dados obtidos	92
Figura 4. Ajustes aos modelos cinéticos q_e x t para a concentração de 1,00 mg.L ⁻¹	93
Figura 5. Ajustes aos modelos cinéticos q_e x t para a concentração de 200,00 mg.L ⁻¹	94
Figura 6. Ajustes aos modelos cinéticos q_e x t para a concentração de 200,00 mg.L ⁻¹	95

LISTA DE TABELAS

ARTIGO I

Tabela 1. Pesquisas científicas utilizando diferentes resíduos agroindustriais para produção de carvão ativo ao longo dos últimos anos	25
---	----

ARTIGO II

Tabela 1. Análise granulométrica e densidades aparente e real da biomassa de cajá (<i>S. mombin</i> L.)	42
Tabela 2. Caracterização de diversos componentes do caroço de cajá (<i>S. mombin</i> L.) que interferem na sua qualidade e comportamento para transformação em carvão ativado	43
Tabela 3. Características lignocelulósicas da biomassa de cajá (<i>S. mombin</i> L. para transformação em carvão ativado	44
Tabela 4. Eventos de perda de massa observados nas curvas TG da biomassa de cajá (<i>S. mombin</i> L.)	47

ARTIGO III

Tabela 1. Matriz experimental utilizada para a fabricação dos carvões ativados a partir de biomassa de caroço de cajá (<i>S. mombin</i> L.).....	59
Tabela 2. ANOVA para as variáveis: rendimento de carbonização (RC em %), rendimento de lavagem (RL em %), cinzas (CIN em %), densidade aparente (DA em g/cm ³), densidade real (DR em g/cm ³).....	60
Tabela 3. Médias, erro padrão e coeficiente de variação (C.V.) para as variáveis: rendimento de carbonização (RC), rendimento de lavagem (RL), cinzas (CIN), densidade aparente (DA), densidade real (DR)	62
Tabela 4. Médias, erro padrão e coeficiente de variação (C.V.) para as variáveis: pH de carga zero (PHZ), grupos básicos de Boehm (GBB), grupos carboxílicos (GCA), grupos fenólicos (GFE), grupos lactônicos (GLA) e grupos ácidos totais de Boehm (GAT)	66
Tabela 5. Médias, erro padrão e coeficiente de variação (C.V.) para as variáveis: área superficial BET (BET), área superficial de Langmuir (LAG), área superficial externa (ASE), área de microporos (AMI), volume de microporos (VMI) e tamanho de microporos (TMP)..	68

Tabela 6. Percentuais dos elementos encontrados no EDX em relação ao teor de cinzas: zinco (Zn), cloro (Cl), ferro (Fe), cálcio (Ca), fósforo (P), cromo (Cr), enxofre (S), níquel (Ni) e cobre (Cu)..... 70

Tabela S1. ANOVA para as variáveis: ph de carga zero (PHZ), grupos básicos de Boehm (GBB em mEq/g), grupos carboxílicos (GCA em mEq/g), grupos fenólicos (GFE em mEq/g), grupos lactônicos (GLA em mEq/g) e grupos ácidos totais de Boehm (GAT em mEq/g) 77

Tabela S2. ANOVA para as variáveis: área superficial BET (BET em m²/g), área superficial de Langmuir (LAG em m²/g), área superficial externa (ASE em m²/g), área de microporos (AMI em m²/g), volume de microporos (VMI em cm³/g) e tamanho de microporos (TMP em Å)... 77

ARTIGO IV

Tabela 1. Adsorção de 2,4-D em carvão ativado produzido com biomassa de cajá (*S. mombin* L.) sob diferentes concentrações, por 24 horas a temperatura de 25 °C 90

Tabela 2. Valores das constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich para as concentrações de 2,4-D em CA de cajá (*S. mombin* L.) por 24 horas a temperatura de 25 °C 91

Tabela 3. Parâmetros de ajustes das equações cinéticas aplicadas na adsorção de 2,4-D por CA de cajá (*S. mombin* L.) em diferentes concentrações, a temperatura de 25 °C 92

Produção de adsorventes utilizando resíduo de cajá (*Spondias mombim* L.) para o tratamento de disruptores endócrinos

RESUMO GERAL

Há algum tempo, pesquisas vêm alertando sobre os danos que os disruptores endócrinos podem causar aos ecossistemas. Entre as soluções existentes para a redução dos níveis desse tipo de contaminação, encontram-se os processos de adsorção, utilizando carvões ativados. Baseado nisso, este estudo objetivou produzir, caracterizar e adsorver o ácido diclorofenoxiacético em carvões ativados, oriundos de biomassa residual de cajá (*Spondias mombim* L.). A biomassa de cajá foi analisada sob os aspectos físico-químicos e estruturais. Para produção do carvão ativado, foi realizado um planejamento fatorial em composição 2^3 , completo, com 3 repetições do ponto central, totalizando 11 experimentos. Foram realizadas diversas análises a fim de conhecer as características dos carvões e escolher o melhor para os testes de adsorção. Ao final os carvões apresentaram elevadas áreas superficiais com predominância de mesoporos, baixa densidade, pH de carga zero em torno de 6,88 com predominância dos grupos ácidos, sendo escolhido para o teste de adsorção o carvão C10. Os testes de adsorção, foram realizados com as concentrações de $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$, $200,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e 500 mg.L^{-1} , diluindo um herbicida comercial, contendo o ácido diclorofenoxiacético em água deionizada, e adicionando 20 mL destas soluções com 20 mg de carvão ativado, sob agitação a 100 rpm, a 25°C por 24 horas. As quantificações das concentrações do 2,4-D foram realizadas por meio de UV/Vis, com leituras realizadas a 289 nm. Para a cinética, foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich, além dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. O carvão ativado adsorveu 84,40 % da concentração de $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$, 65,34 % da concentração de $200,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e 26,76 % da concentração de $500,00 \text{ mg.L}^{-1}$. Para as isotermas de adsorção, os processos se ajustaram como favoráveis, indicando um carvão homogêneo. Nas cinéticas de adsorção, os modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich se ajustaram satisfatoriamente para as concentrações de $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e $200,00 \text{ mg.L}^{-1}$, com $R^2 = 0,97$ e $0,98$ respectivamente. De forma geral este estudo é de extrema importância, pois evidenciou na prática a potencialidade do carvão ativado de biomassa de cajá (*S. mombim* L.) em adsorver relevantes quantidades do disruptor endócrino 2,4-D em meios aquosos.

Palavras chave: Biomassa, carvão ativado, cinética de adsorção, saúde, meio ambiente.

Production of adsorbents using yellow mombim residue (*Spondias mombin* L.) for the treatment of endocrine disruptors

GENERAL ABSTRACT

For some time, research has warned of the damage that endocrine disruptors can cause to ecosystems. Among the existing solutions for the reduction of levels of this type contamination are the adsorption processes using activated carbons. Based on this, this study aimed to produce, characterize and adsorb the dichlorophenoxyacetic acid in activated carbon, from the residual biomass of cajá (*Spondias mombin* L.). The biomass of cajá (*Spondias mombin* L.) was analysed under the physical-chemical and structural aspects. For the production of activated carbon, a factorial design 2^3 was performed in complete composition, with 3 replications of the central point, totalling 11 experiments. Several analyses were carried out in order to know the charcoal characteristics and to choose the best one for the adsorption tests. At the end, the coals presented high surface areas with predominance of mesopores, low density, pH of zero load around 6.88 with predominance of acid groups, being chosen for the adsorption test the C10 coal. The adsorption tests were carried out at concentrations of 1.00 mg.L^{-1} , 200.00 mg.L^{-1} and 500.00 mg.L^{-1} , by diluting a commercial herbicide containing dichlorophenoxyacetic acid in deionized water, and adding 20 mL of these solutions with 20 mg of activated charcoal under agitation at 100 rpm at 25°C for 24 hours. The quantifications of 2,4-D concentrations were performed by means of UV/Vis, with readings performed at 289 nm. For kinetics, the Langmuir and Freundlich isotherms were used, as well as the kinetic models of pseudo-first order and pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion. The activated carbon adsorbed 84.40 % of the concentration of 1.00 mg.L^{-1} , 65.34% of the concentration of 200.00 mg.L^{-1} and 26.76 % of the concentration of 500.00 mg.L^{-1} . For the adsorption isotherms, the processes were adjusted as favourable, indicating a homogeneous coal. In the adsorption kinetics, the pseudo-second order and Elovich models adjusted satisfactorily for the concentrations of 1.00 mg.L^{-1} and 200.00 mg.L^{-1} , with $R^2 = 0.97$ and 0.98 respectively. In general, this study is extremely important, as it evidenced in practice the potential of activated biomass of cajá biomass (*S. mombin* L.) in adsorbing relevant amounts of the 2,4-D endocrine disruptor in aqueous media.

Key words: Biomass, activated carbon, adsorption kinetics, health, environment.

INTRODUÇÃO GERAL

No decorrer da vida, aprende-se que a água é essencial para a manutenção do planeta, pois todos os seres vivos que o habitam, necessitam de forma direta ou indireta deste importante recurso. A água é necessária em diversas atividades humanas, o que exigem um mínimo padrão de qualidade (WRI, 2015). Entretanto, grande parte da água do planeta vem sendo contaminada, em maiores ou menores níveis. Dentre as principais formas de contaminação, encontram-se os despejos de esgotos industriais e domésticos, geralmente com elevadas cargas orgânicas e inorgânicas, que acabam comprometendo os ecossistemas terrestres e aquáticos, sejam superficiais ou subterrâneos (Silva, Campos e Bohm, 2013; Marques, 2014). Dentre os resíduos com carga orgânica, encontram-se os disruptores endócrinos, que são diversas substâncias que possuem a capacidade de se acumular nos seres vivos e alterar diversas funções vitais, principalmente em exposições prolongadas a longos intervalos de tempo (WHO, 2012).

Diante dessa preocupação pesquisas vem sendo realizadas a fim de categorizar e encontrar formas de retirar tais substâncias dos efluentes (Bila e Dezotti, 2007; Bohli et al., 2015). Uma das formas de remoção que está apresentando resultados interessantes, é a adsorção utilizando carvões ativos (Freitas e Bueno, 2014). Vinculado a isso, outra linha de pesquisa que também avança é a utilização de resíduos agroindustriais destinados a fabricação destes carvões ativos (Guo e Rockstraw, 2007; Franco et al., 2012; Ghaedi et al., 2015). As principais fontes destes resíduos incluem resíduos da agricultura, lixo urbano, plantas e madeiras, subprodutos oriundos do processamento alimentício e algas aquáticas, sendo tais recursos importantes para a humanidade, pois podem ser utilizados como fonte de energia alternativa, como também na obtenção de subprodutos ou produtos comerciais (Nascimento Filho e Franco, 2015).

Um destes resíduos agroindustriais é o resíduo gerado a partir do despulpamento de frutos de cajá (*Spondias mombim* L.). O cajá (*S. mombim* L.) é uma fruta pequena, nativa das Américas tropicais, pertencente à família das Anacardiáceas, que cresce abundantemente no Brasil, sendo encontrado em praticamente todo o país, com exceção da região Sul e em quase todos os biomas brasileiros (Flora do Brasil, 2016) e mesmo que ainda obtida a partir de um sistema de produção extrativista, tem atraído interesse comercial devido às suas características de sabor e aroma e sua qualidade nutricional (Mattietto e Matta, 2011), gerando grandes quantidades de resíduo.

Assim como acontece com diversas outras biomassas vegetais, residuais de processos agroindustriais, o carvão ativado é de baixo custo de obtenção e com processos tecnológicos adequados podem alcançar índices eficientes de adsorção, sendo duplamente interessante para o meio ambiente, tanto no tratamento de efluentes, evitando graves contaminações e doenças, como na utilização de resíduos que outrora eram jogados indiscriminadamente em lugares inapropriados (Nurchi e Villaescusa, 2008; Sud, Mahajan e Kaur, 2008; Martins et al., 2015).

Baseado em todo este contexto, este trabalho de Tese, foi dividido em quatro artigos científicos, que objetivam desde a construção de um referencial bibliográfico para elucidar teorias e facilitar o planejamento de produção de carvões ativados utilizando biomassas vegetais, que pode ser verificado no Artigo I, passando por dados de caracterização da biomassa de cajá (*S. mombin* L.), no Artigo II. Mostrando-se também informações sobre a produção e caracterização dos carvões ativados produzidos a partir dessa biomassa, no Artigo III e por último o Artigo IV a aplicação prática através de testes de adsorção do ácido diclorofenoxiacético em meio aquoso, utilizando carvão ativado produzido a partir da biomassa de cajá (*S. mombin* L.).

ARTIGO I - DISRUPTORES ENDÓCRINOS EM AGUAS DESTINADAS A ATIVIDADES HUMANAS E SEU TRATAMENTO COM ADSORVENTES PRODUZIDOS COM RESÍDUOS VEGETAIS: UMA REVISÃO

RESUMO

Há algum tempo pesquisadores vêm tentando alertar sobre os perigos que os disruptores endócrinos e sua imensa gama de substâncias e produtos, podem causar nos ecossistemas. Com a escassez hídrica que vem ocorrendo ao longo dos anos, será cada vez mais necessário reutilizar água, e que se não receber o tratamento adequado, será o principal vetor de contaminações de disruptores endócrinos para a humanidade. Baseado nisso, este trabalho objetivou construir uma revisão de literatura abordando a problemática dos disruptores endócrinos, além da capacidade e vantagens que as biomassas vegetais possuem para a produção de adsorventes e como podem auxiliar na remoção destas substâncias. Principalmente por conta da variada quantidade de biomassas precursoras, processos e métodos empregados, gerando uma quantidade imensa de adsorventes com características distintas e propícias para adsorver disruptores específicos. Ao escrever esta revisão ficou claramente nítida a preocupação em como a problemática está evoluindo e que diversas pesquisas já alertam a comunidade científica, para tal finalidade. Além disso, trata-se de um assunto atual e de extrema importância para diversas áreas de conhecimento, como diversas engenharias, atuando nos processos físicos, químicos e biológicos para resolver este sério problema da relação homem – meio ambiente, bem como saúde pública.

Palavras chave: *biomassas vegetais; adsorção; saúde pública; humanidade.*

ABSTRACT

For some time, researchers have been trying to warn of the dangers, which endocrine disrupters and their immense range of substances and products can cause in ecosystems and for humanity itself. With the water scarcity we are experiencing, it will be increasingly necessary to reuse water, which if not properly treated will be the main vector of contamination of endocrine disrupters for humanity. Based on this, this work aimed to construct a literature review about the capacity and advantages that the vegetal biomasses have to produce adsorbents, and how they can help in the treatment of water, in the fight against the endocrine disrupters, mainly due to its variation of precursor materials, processes and methods employed, generating an immense quantity of adsorbents with distinct and propitious characteristics for specific deregulators. This review also serves to praise that many researchers have been developing adsorbents for some years and that some of them are proving to be promising. In writing, this review the concern about how things are evolving and trying to alert the scientific community has become clear. In addition, it is a current subject of extreme importance for several areas of knowledge, such as engineering work in the physical, chemical and biological processes to solve this severe problem of the man-environment relationship.

Key words: *Vegetable biomass; adsorption; public health; Future of humanity*

INTRODUÇÃO

Desde muito cedo aprende-se em casa e na escola que a água é essencial para a manutenção da vida no planeta, pois todos os seres vivos que nele habitam, necessitam de forma direta ou indireta, deste recurso. Entretanto, frequentemente visualiza-se nos veículos de comunicação, notícias de que grande parte da água, considerada potável, está sendo contaminada por diversos tipos de resíduos, sejam sólidos, líquidos ou ambos, e com isso ocorre uma diminuição desta já escassa quantidade. Além disso, a água é necessária em diversas atividades humanas e que exigem um mínimo padrão de qualidade, onde a mesma auxilia na manutenção e constante evolução das atividades humanas (WRI, 2015).

Dentro do grupo de pesquisa do Laboratório de Química de Biomassa - LQB, da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, frequentemente são gerados debates sobre as principais formas de contaminação da água e como solucionar tais problemas. Dentre eles encontram-se os despejos de esgotos industriais e domésticos nos corpos hídricos, os chamados efluentes, que normalmente contém elevadas cargas orgânicas e inorgânicas, que acabam comprometendo os ecossistemas terrestres e aquáticos, sejam superficiais ou subterrâneos (Silva, Campos e Bohm, 2013; Marques, 2014). Nos resíduos com carga orgânica encontram-se os disruptores endócrinos, que são diversos grupos de substâncias químicas naturais ou artificiais, que possuem a capacidade de se acumular nos seres vivos e através de concentrações muito baixas ($\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1}), alterar diversos sistemas e funções vitais dos organismos, principalmente em longos intervalos de tempo.

As principais fontes de disruptores endócrinos incluem resíduos da agricultura, como defensivos químicos, da pecuária, como remédios e hormônios, além do lixo urbano e industrial, como restos de remédios, produtos de higiene pessoal e ambiental. Diante dessa preocupação diversas pesquisas caminham para encontrar formas de retirar tais disruptores dos efluentes (Motta et al., 2011; Machado et al., 2015; Nascimento Filho e Franco, 2015). Dentre os métodos que vem sendo utilizados têm-se a adsorção com uso de carvões ativos, que conseguem agir numa gama maior de substâncias em diferentes estados físicos, como gases, sólidos ou líquidos (Freitas e Bueno, 2014) com a utilização de resíduos para a produção destes adsorventes (Guo e Rockstraw, 2007; Franco et al., 2012; Ghaedi et al., 2015).

O carvão ativo produzido a partir de resíduos agroindustriais é de baixo custo de obtenção e, com processos tecnológicos adequados, pode alcançar índices eficientes de adsorção, sendo amplamente interessante para o meio ambiente, para a saúde coletiva e

ferramenta atuante nas engenharias, principalmente nos tratamentos de efluentes, evitando graves contaminações e doenças, bem como tornar processos mais eficientes com a reciclagem de algumas substâncias que podem ser novamente utilizadas nos processos. Estes resíduos se tratados com tecnologia adequada, podem ser transformados em recursos importantes para a humanidade, pois além de auxiliar no tratamento de contaminações dos disruptores endócrinos, podem ser utilizados como fonte de energia alternativa, na obtenção de subprodutos ou produtos comerciais na própria indústria (Nascimento Filho e Franco, 2015). Além disso a utilização desses resíduos, que outrora eram jogados indiscriminadamente em lugares inapropriados, e que podem ser transformados em novos produtos, inclusive nas próprias indústrias, onde complementam diversas operações industriais (Nurchi e Villaescusa, 2008; Sud, Mahajan e Kaur, 2008; Martins et al., 2015) o que é um grande benefício para a humanidade.

Considerando-se a importância e a viabilidade técnica da utilização de resíduos agroindustriais para a transformação de adsorventes, esta revisão objetiva fortalecer as bases científicas da utilização deste material nos tratamentos de disruptores endócrinos, abordando pontos cruciais para a compreensão da problemática ainda desconhecida pelo público em geral sobre este grupo de contaminantes, seus vetores, ações e possibilidades de solução.

DISRUPTORES ENDÓCRINOS: CONCEITOS E COMO AGEM?

A Organização Mundial da Saúde (OMS) define disruptores endócrinos como agentes exógenos que são capazes de alterar a síntese, secreção, transporte, recepção, ação ou eliminação dos hormônios naturais do corpo, inclusive de fetos em formação (WHO, 2012). Eles são responsáveis pela manutenção das funções normais dos organismos, como reprodução, desenvolvimento e comportamento (USEPA, 1998), onde atuam mimetizando, estimulando ou inibindo a produção dos hormônios naturais (Tulane University, 2015).

Estes compostos são encontrados em produtos farmacêuticos, produtos de uso pessoal, defensivos químicos, antioxidantes, plásticos, agentes tensoativos e em diversos produtos industrializados (Reis Filho, Araújo e Vieira, 2006), bem como acumulado nas próprias estações de tratamento de água, e até mesmo em águas subterrâneas, rios e lagos (Bila e Dezotti, 2007), onde alguns são secretados na urina e fezes dos animais, na forma de esteroides, oriundos do sistema endócrino (Tapiero, Nguyen-Ba e Tew, 2002) em quantidades baixíssimas como $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} , mas que ao se acumularem podem causar graves problemas a curto ou longo prazo.

Ferreira (2012), afirma que várias são as substâncias classificadas como disruptores endócrinos, como por exemplo: substâncias naturais (fitoestrogênios), substâncias químicas sintéticas (alquilfenóis, pesticidas, ftalatos, bifenilas policloradas e bisfenol A), estrogênios naturais (17β -estradiol, estrona e estriol) e estrogênios sintéticos (17α -etinilestradiol), usados em métodos anticoncepcionais (Ferreira, Cunha e Kling, 2006; Reis Filho, Araújo e Vieira, 2006), bem como novos compostos que são sintetizados e descarregados no ambiente com consequências ainda desconhecidas pela ciência. Alguns autores estimaram há alguns anos mais de 80.000 compostos químicos produzidos pelo homem, que sejam de uso corrente e por isso se encontrem nos efluentes, assim como os seus produtos de degradação (Kolpin et al., 2002; Lee, Peart e Svoboda, 2005; Baker e Hardiman, 2014), que infelizmente vem agindo nos animais, plantas e seres humanos, e que devem ter aumentado significativamente nos últimos anos, por conta do aumento da população, do consumo de produtos industrializados, dos despejos de efluentes não tratados ou tratados de forma inadequada e da síntese de novos produtos. Um fator que deve ser adicionado a problemática dos disruptores endócrinos é que muitos já foram encontrados em alimentos já processados (Lu et al., 2015).

Entretanto como mencionaram Reis Filho, Araújo e Vieira (2006) o problema já era antigo há mais de 10 anos atrás e a primeira hipótese sobre os efeitos dos disruptores endócrinos foi levantada na década de 1980, com a observação de características femininas em machos de aves coloniais da região dos Grandes Lagos (EUA-Canadá) expostos a defensivos químicos por empresas agrícolas, sendo o mesmo fenômeno relatado em populações de jacarés de lagos da Flórida (SETAC, 2000), bem como Katsu et al. (2007; 2010) revelaram a mesma problemática em diversas espécies de peixes, anfíbios e répteis.

Castro (2010), fez uma relevante pesquisa bibliográfica sobre o assunto em nível mundial e compilou estudos onde hormônios foram encontrados em águas superficiais em todo o planeta, como por exemplo na Alemanha em concentração variando de $0,1 \text{ ng.L}^{-1}$ a $3,5 \text{ ng.L}^{-1}$, no Japão variando de $0,6 \text{ ng.L}^{-1}$ a 94 ng.L^{-1} e nos Estados Unidos $0,27 \text{ ng.L}^{-1}$ a $2,82 \text{ ng.L}^{-1}$ e no Brasil em estações de tratamento de água, concentrações variando de 6 ng.L^{-1} a 40 ng.L^{-1} , evidenciando que o problema afeta países desenvolvidos e em desenvolvimento. Huerta et al. (2016), ao realizarem uma análise de varredura na parte do Rio Segre, Espanha, que recebe despejos de uma estação de tratamento de água e encontraram 44 resíduos farmacêuticos nas categorias de analgésicos e anti-inflamatórios (7), antibióticos (7), agentes anti-helmínticos e antiplaquetários (2), bloqueadores de cálcio (3), diuréticos (3), histamina e inibidores de H1 e H2 (1), reguladores de lipídios (5), drogas psiquiátricas (11), glicocorticoide sintético (1),

tranquilizante (1) e agentes bloqueadores beta (3), embora algumas em pequenas quantidades, mas que se acumularam no lodo e nas águas do rio.

Fernández e Olea (2014), alertam que estas substancias podem acometer crianças que no futuro vão ser pais ou mães, podendo transmitir características indesejáveis pela absorção dos disruptores nessas fases e levar a um grande problema de saúde pública mundial (Castro-Correia e Fontoura, 2015). A OMS alerta para problemas nos seres humanos como aceleração da menopausa nas mulheres, problemas nos sistemas hormonais e reprodutivos masculino e feminino, bem como a formação de genes defeituosos e até mesmo carcinomas. Outros estudos afirmam a ação dos disruptores agindo na obesidade (Choi et al., 2014), fertilidade (Baker e Hardiman, 2014), problemas cardiovasculares (Kirkley e Sargis, 2014) deficiências neuro-comportamentais (Bellanger et al., 2015), dentre outras, citadas por Tapia-Orozco et al., (2016), em todo o planeta (Munier et al., 2016).

Preocupados com tudo isso, órgãos governamentais buscam encontrar soluções para diminuir e até mesmo eliminar tais substancias dos efluentes, pois caso não se consiga removê-los, será inviável a reutilização da água e conseqüentemente o problema da escassez hídrica se agravará. Por conta disto, diversos pesquisadores, estão tentando encontrar técnicas efetivas para a remoção destas substancias e evitar todos os inconvenientes causados. Dentre estas soluções, a adsorção com carvão ativo vem ganhando destaque (WHO, 2012; Aquino, Brandt e Chernicharo, 2013; Sousa, 2015).

DISRUPTORES ENDÓCRINOS: COMO ELES CHEGAM AO MEIO AMBIENTE?

Como citado anteriormente, a principal via de contaminação dos disruptores endócrinos são os efluentes, estes quando não tratados adequadamente e despejados em locais inapropriados acabam por contaminar o solo e os corpos hídricos. Para a humanidade, além da importância do funcionamento das funções vitais, a água é empregada em variadas atividades, que dependem de parâmetros que garantam uma qualidade mínima necessária para sua utilização. Atividades como a agricultura, pecuária, industriais, produção de energia e higiene, são essenciais para essa manutenção e constante evolução da vida do homem (WRI, 2015), embora estas atividades também sejam responsáveis por sérias contaminações ao meio ambiente.

Von Sperling (2006), em um estudo, relatou valores médios de água no planeta, em torno de 97% nos oceanos, 2,9% não oceânica, 1,91% nas geleiras, 0,098% em fontes

subterrâneas, 0,01646% nos lagos, 0,00366% compondo a umidade do solo, 0,00095% na atmosfera, 0,00009% nos rios e 0,00007% como componente corporal dos organismos vivos. Entretanto o autor enaltece que os dados são discrepantes e muitas vezes são retransmitidos com erros, e que é bastante difícil reportar valores exatos, sendo estes estatisticamente mais aproximados, mesmo apresentando mais de 100%, pois segundo a conclusão do autor, e o que é perfeitamente aceitável, as transformações da água no planeta são complexas e extremamente dinâmicas, o que com certeza deve mudar com o tempo e as ações do homem.

O senso comum, formado pelas notícias que circulam nas mídias, além de uma compilação de estudos organizado pelo World Resources Institute em 2015, afirmam que como parte importante desta complexidade e dinamismo, a população humana espalhada pelo planeta, que cresce rapidamente (em alguns países sem controle), está alterando de forma negativa a qualidade e quantidade da água no planeta. Estas alterações passam por poluição da atmosfera com gases nocivos, contaminação com produtos químicos no solo e nas águas superficiais e subterrâneas, que quase sempre estão acompanhadas pela presença dos disruptores endócrinos, estão causando grandes desequilíbrios em diversos ecossistemas (WRI, 2015).

Somados a isso, segundo estimativas do mesmo instituto, até 2025, 3,5 bilhões de pessoas podem passar por problemas graves de escassez de água, pela falta de qualidade e quantidade. Segundo alguns órgãos governamentais uma das alternativas para minimizar a escassez hídrica é a reutilização da água, principalmente dos efluentes que são produzidos pelas pessoas nas cidades e nas indústrias e que normalmente são despejados em solos, rios e mares, após serem tratados adequadamente. Mas até que ponto estes efluentes serão tratados? O tratamento incorreto pode agravar a propagação de contaminações oriundas de disruptores endócrinos, caso essa água reutilizada contenha presença destas substâncias, mesmo em pequenas quantidades, conforme já mencionado.

No Brasil, um dos maiores reservatórios de água doce do mundo, a legislação regulamenta através de normas e resoluções, como a NBR 9800 de 1987, que os efluentes são resíduos líquidos provenientes de atividades industriais e domésticas, onde variam conforme o tipo de indústria onde são gerados, podendo conter cargas de compostos orgânicos, inorgânicos ou de ambos, até certos limites. Os efluentes com cargas orgânicas, como por exemplo dejetos animais e humanos oriundas dos esgotos, restos de alimentos, sangue e animais provenientes de indústrias alimentícias e abatedouros, dentre outros, favorecem o desenvolvimento de microrganismos que competem diretamente com os habitantes do ecossistema aquático pelo oxigênio dissolvido, alterando a chamada demanda biológica de oxigênio - DBO (Von Sperling,

2005). Já os efluentes com concentrações de cargas inorgânicas, como exemplo oriundos da metalurgia e siderurgia, curtumes, e o doméstico, dentre outros, podem alterar as propriedades físicas e físico-químicas da água, como a modificação do pH, turbidez, salinidade e até mesmo se acumular nos organismos, retardando ou inibindo processos biológicos (Grady Jr e Lin, 1980; Giordano, 2004).

Esta legislação (NBR 9800 de 1987), também regulamenta que as indústrias desenvolvam atividades para determinar a capacidade do impacto que seus efluentes podem ocasionar, devido a composição dos mesmos. Características físicas, químicas e biológicas do efluente industrial são variáveis com o tipo de indústria, por isso, o efluente líquido pode ser solúvel ou com sólidos em suspensão, com ou sem coloração, orgânico ou inorgânico, com temperatura baixa ou elevada (ICLEI, 2015). Além disso o Brasil dispõe da Resolução 357 de 2005, alterada em 2009 e 2011, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Ambas as alterações compactuam com uma diminuição do impacto ocasionado pela poluição dos corpos hídricos e enfatizam o reuso de águas devidamente tratadas pelas pessoas, contribuindo para diminuição da escassez, como um problema já alertado há muitos anos. Entretanto, como pode ser visualizado, no Brasil, apresenta legislações de 1987, 2009, 2011, todas anteriores ao problema que foi trazido à tona pela WHO em 2012, alguma coisa pode acontecer de errado.

Por conta desta problemática, fiscalizações por parte do governo, cobrança da sociedade civil organizada e ONG's, passou-se a cobrar novas leis, novas soluções para que se diminuam as emissões de efluentes com resíduos contaminantes ou que o mesmo passe por efetivos tratamentos. O tratamento adequado e o reaproveitamento viraram um importante marketing ambiental para as indústrias, principalmente para as empresas do setor agroindustrial, que além da enorme quantidade de efluentes gerados, também produzem grandes quantidades de resíduos sólidos (Dias, 2007; ICLEI, 2015).

Com esta cobrança houve também uma valorização destes resíduos por meio do seu aproveitamento tecnologicamente adequado, que tem sido incentivado cada vez mais, uma vez que podem contribuir para a redução da poluição, bem como permitir a valorização econômica, tornando-os subprodutos comerciais (Camili, 2007), o que casou juntamente com a necessidade das pesquisas sobre os disruptores endócrinos, vindo a ser uma linha de pesquisa dos acadêmicos de variadas áreas, a fim de resolver ou minimizar vários problemas, como a diminuição de resíduos contaminantes no meio ambiente e o tratamento de efluentes utilizando

os resíduos transformados em adsorventes para reutilização da água (Reis Filho Araújo e Vieira, 2006; Fernández e Olea, 2014).

DISRUPTORES ENDÓCRINOS: RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO ADSORVENTE, POSSÍVEL SOLUÇÃO?

Em uma definição geral e simplista, resíduo é tudo aquilo que é descartado, que não é aproveitado nas atividades humanas. Geralmente é produzido em atividades industriais, comerciais, residenciais, recebendo comumente o nome de lixo. Nas atividades industriais, principalmente nas agroindustriais, são gerados muitos resíduos, como os vegetais e animais, o que compõem uma grande quantidade de biomassa que é descartada todos os dias, e que por falta de conhecimento técnico adequado para sua reutilização, deixam de ser aproveitadas em diversas outras atividades, como extração de estabilizantes, de enzimas, alimentação humana e animal e em um dos focos desta revisão, a produção de adsorventes, evitando o seu acúmulo e diversos tipos de poluições (Farinas et al., 2008; Castro e Pereira Jr, 2010; Menezes et al., 2012; Almeida, 2013; Honorato et al., 2015).

Dentre os resíduos agroindustriais, destaca-se a biomassa residual oriundos de vegetais como cascas, frutas, bagaços, sementes, galhos e caroços que geralmente são descartados em operações de seleção ou pré-tratamento destas matérias-primas, como também em diversas fases da fabricação, ou até mesmo em supermercados (Evangelista, 2001). É perfeitamente viável a produção de adsorventes com estes materiais, principalmente por conta do baixo custo, possibilidade de eficiente recuperação do adsorvato e de regeneração do adsorvente, pois recentemente, a adsorção com carvão ativo tem atraído considerável interesse de pesquisadores (Nurchi e Villaescusa, 2008; Sud, Mahajan e Kaur, 2008; Martins et al., 2015; Ghaedi et al., 2015; Bohli et al., 2015).

O foco da presente pesquisa foi biomassa vegetal, por estes resíduos exigirem pouco processamento para aumentar a sua capacidade de adsorção, pois alguns já foram desidratados, secos, cortados, prensados, entre outros processos, como por exemplo temos o lodo de fábrica de papel, madeiras, bagaços de palmeiras, diversos tipos de sementes e grãos, resíduos de esgoto seco, macro algas verde, cinza de casca de arroz, dentre outros, que inclusive já foram exploradas pela sua viabilidade técnica para remover contaminantes através de estudos acadêmicos (Sousa et al., 2010; Sun, Wan e Luo, 2013; Huang et al., 2015; Saygili, Güzel e Önal 2015).

Além do mais, estes resíduos são constituídos por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose, proteínas e pectina (Motta et al. 2011), onde estas apresentam grupos funcionais como tiol (-SH), sulfato ($\text{-OSO}_3\text{H}$), carbonila (>C=O), carboxil (-COOH), amina (-NH_2), amida (-CONH_2), hidroxil (-OH), fosfato ($\text{-OPO}_3\text{H}_2$) dentre outros, sendo esses grupos funcionais apontados como os principais responsáveis pela eficiência da adsorção (Demirbas, 2008; Sud, Mahajan e Kaur, 2008).

Segundo Foust et al. (1982), a adsorção envolve a transferência de constituintes, que podem ser gases ou líquidos, de um fluido para a superfície de um sólido. Atkins e Paula (2011), relatam que a substância adsorvida denomina-se adsorvato, enquanto o material que adsorve é chamado de adsorvente ou substrato. Essa ligação das partículas da substância a superfície sólida do adsorvato, pode ocorrer tanto física, quanto quimicamente (Guo e Rockstraw, 2007). Para isso, pode-se usar carvões ativos, que são bastante utilizados devido a sua alta capacidade de adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos (Northrop, Flagan e Gavalas, 1987; Schimmel, 2008; Franco et al., 2012).

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas da substância a ser tratada e a superfície do adsorvente são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas da substância (Nunes, 2009). Como exemplo, pode-se citar o processo de adsorção de um líquido turbido (com partículas em suspensão), onde as moléculas da substância serão adsorvidas à superfície porosa do adsorvente, formando multicamadas, estabelecendo um equilíbrio entre a parte adsorvida (partículas) e o restante que permanecerá na fase líquida (substância filtrada).

Na adsorção química há o envolvimento de interações químicas, principalmente por diferenças de cargas elétricas entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente (carvão ativo). Devido à transferência de elétrons ocorrem ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, formando uma monocamada (Mezzari, 2002). Como exemplo, pode-se citar o processo de adsorção de um líquido carregado de metais pesados com cargas elétricas negativas (Pb, Cu, Cr e Ni), e um adsorvente que foi ativado com cargas elétricas positivas (+), onde as moléculas da substância a ser adsorvida ligam-se à superfície do adsorvente, pela diferença das cargas, ficando o líquido livre das cargas negativas, no caso os contaminantes.

Para testar as forças dos referidos processos de adsorção são construídas curvas que correlacionam o equilíbrio entre a concentração do adsorvato e a concentração das partículas adsorvidas no substrato, a uma dada temperatura (Felder e Rousseau, 2005), utilizando-se alguns modelos matemáticos para esta correlação, são as chamadas isotermas de adsorção (Di

Bernardo e Dantas, 2005), onde as equações mais utilizadas para testar a adsorção de carvões ativos, por conta de também medir as áreas superficiais destes carvões e testar as monocamadas ou diversas camadas que podem ocorrer no processo de ativação, utilizam-se os modelos de Freundlich, Langmuir e BET (Schneider, 2008).

O modelo de Freundlich prediz de forma precisa os dados de ensaios de adsorção de carvões (Di Bernardo e Dantas, 2005). Este modelo considera o sólido heterogêneo, ou seja, possuindo diversos pontos ativos de adsorção, ao passo que a aplicação é baseada em uma distribuição exponencial para caracterizar sítios com diferentes energias adsorptivas (Fernandes, 2008; Niedersberg, 2012).

Para o modelo de Langmuir aceita-se que a adsorção ocorre em monocamada, todos os sítios possuem a mesma energia adsorptiva e a mesma é reversível, não ocorrendo interação entre as moléculas adsorvidas e os sítios vizinhos, sendo uma adsorção é independente (Niedersberg, 2012). Segundo o mesmo autor, o modelo de BET representa uma complementação ao modelo de Langmuir, assumindo a possibilidade de que uma camada é capaz de produzir sítios de adsorção por sobreposição de camadas. Dessa forma, cada molécula adsorvida na superfície do adsorvente proporciona outro sítio, para uma nova camada de moléculas, e assim por diante (Clark, 2010).

Como pode ser observado, as interações entre o adsorvato e o substrato são complexas, embora exista a possibilidade de predição de comportamentos através da modelagem matemática. O carvão ativo a ser utilizado nestes processos é um material predominantemente de carbono, com porosidades desenvolvidas de tamanhos variados, o que possibilita uma grande área superficial interna (Felder e Rousseau, 2005), com alta capacidade de agregar substâncias em diferentes estados físicos em seu interior, sendo um importante clarificador, desodorizador e purificador de líquidos e gases (Freitas e Bueno, 2014). Ele é obtido através da queima controlada de diversos materiais em variadas temperaturas, evitando a carbonização total e conseqüentemente a perda dos poros, sendo que tudo isso depende da estrutura predominante do material inicial. Após ou antes dessa queima, ele pode ser ativado quimicamente com partículas positivas ou negativas, através de reagentes químicos ou fisicamente com a exposição prolongada da biomassa a gases inertes (CO_2 e N_2), sendo encontrado como produto final, nas formas de pó ou granulado (Mucciaccito, 2006).

Por conta do processo utilizar altas temperaturas e reagentes químicos, alguns carvões ativos ainda possuem elevado custo, por isso, estudos com materiais adsorventes de baixo custo, geralmente oriundos de resíduos industriais e com alta capacidade de adsorção tem

ganhado crescente atenção, em diversas pesquisas (Franco et al., 2012; Islam et al., 2015; Njoku et al., 2015), principalmente aqueles oriundos de agroindústrias (Grijalba et al., 2015).

A potencialidade da utilização dos carvões ativos é muito variada, demonstrando sua importância para o desenvolvimento de diversos setores. Como já foi mencionado, eles são usados em processos nos quais se deseja separar, remover ou purificar substâncias de um fluido ou gás, principalmente nas indústrias alimentícias, bebidas, farmacêuticas, químicas, tratamento de ar e água (Mucciacito, 2006) e mais recentemente na remoção de disruptores endócrinos (Freitas e Bueno, 2014).

Após a biomassa ser devidamente preparada, ela pode receber a ativação física, que consiste basicamente em um processo de oxidação do carvão e ocorre quando o material é submetido à altas temperaturas, que variam entre 800°C a 1000°C com baixo teor de oxigênio e mantendo a queima controlada para evitar a carbonização. A ativação acontece quando é injetado no material, vapor de água, ar ou dióxido de carbono. Nesse processo ocorrem reações e a formação de gases, efeito das reações existentes entre os agentes ativantes e o carbono (Kawamura, 2000).

Os resíduos também podem ser ativados quimicamente, onde consiste em misturar a matéria-prima a uma solução de agente químico ativante e carbonizar a mistura resultante na ausência de oxigênio. O produto carbonizado é resfriado e lavado. As temperaturas utilizadas estão normalmente na faixa de 400°C a 1000°C e as substâncias mais utilizadas como agente químico ativante são cloreto de zinco, cloreto de ferro, sulfeto de potássio, tiocianato de potássio, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, cloreto de cálcio e ácido fosfórico, que podem conferir características ácidas ou básicas (Khalili et al., 2000).

DISRUPTORES ENDÓCRINOS: QUAIS AS PERSPECTIVAS?

Diante da problemática da contaminação dos efluentes, mencionadas no decorrer desta revisão, principalmente com os disruptores endócrinos, além das mais diferentes formas e do acúmulo de alguns tipos de resíduos agroindustriais no meio ambiente, e suas possibilidades de transformação, é importante questionar, e quais as perspectivas para o futuro?

Diversos são os trabalhos realizados nos últimos anos com carvão ativo oriundo dos mais variados resíduos agroindustriais, conforme pode ser visualizado na Tabela 1, visando a produção, caracterização e comparação com outros carvões, já comerciais, indicando ser uma linha de pesquisa crescente e de interesse acadêmico e industrial, conforme mencionaram Hu e

Wang (2016), os materiais vegetais utilizados em “biossorções”, conforme os autores denominam, pode ser a solução tecnológica adequada para o problema, utilizando-as como formas complementares de outros tratamentos, sejam de forma secundária ou terciária no processo de tratamento de efluentes ou até mesmo de água já consideradas tratadas (Chaukura et al., 2016).

Tabela 1. Pesquisas científicas utilizando diferentes resíduos agroindustriais para produção de carvão ativo ao longo dos últimos anos

Estudo	Resíduo	Objetivo
Rossner, Snyder e Knappe, (2009)	Fibra de coco	Adsorção de compostos farmacêuticos.
Sousa et al., (2010)	Fibra de coco	Adsorção de metais pesados.
Franca et al., (2010)	Grãos de café	Caracterizar e comparar a eficiência com outros tipos de carvão.
Mussatto et al., (2010)	Resíduo cervejeiro	Caracterizar os componentes lignínicos.
Wen et al., (2011)	Lodo	Purificação de formaldeído gasoso.
Foo e Hameed, (2012)	Casca de jaca	Caracterizar e comparar a eficiência com outros tipos de carvão.
Souza et al., (2012)	Cascas e bagaços de laranja	Adsorção de cromo.
Carrier et al., (2012)	Bagaço de cana	Caracterizar e comparar a eficiência com outros tipos de carvão.
Djilani et al., (2012)	Grãos de café, melão e laranja	Adsorver nitrophenol.
Ioannou e Simitzis, (2013)	Oliveiras prensadas (oleaginosa)	Comparar com um carvão comercial.
Román et al., (2013)	Girassol	Comparar processos de transformação da matéria prima em carvão.
Silva e Tavares, (2013)	Açaí	Caracterizar e comparar a eficiência com outros tipos de carvão.
Silva e Pires, (2014)	Pupunha	Adsorção de cobre.
Barros et al., (2014)	Cascas de abacaxi	Adsorção de chumbo.
Baccar et al., (2014)	Torta de oliva.	Remoção de disruptores como ibuprofen e naproxen.
Sales et al., (2015)	Sabugo de milho	Caracterizar e produzir carvão ativo.
Arampatzidou e Deliyanni, (2016)	Casca de batata	Remoção de disruptor endócrino bisphenol-A.
Loffredo, Castellana e Taskin, (2016)	Grãos de café, casca de amêndoa	Eliminar pesticidas e estrógenos de estação de tratamento de água.
Essandoh et al., (2017)	Switch Grass	Remoção de disruptores endócrinos em meio aquosos (MCPA e 2,4-D).
Llorach-Massana et al., (2017)	Partes de planta de tomate	Produção e caracterização do carvão ativado.

Em resumo do que foi mostrado na Tabela 1, pode-se discorrer importantes comentários sobre os resultados de alguns trabalhos citados em relação as taxas de adsorção para íons metálicos considerados tóxicos, como por exemplo Sousa et al. (2010) que verificaram em carvões ativos produzidos a partir de fibras de coco e ativados com NaOH, elevadas eficiências de adsorção para cádmio (Cd^{2+}), que variaram de 92,6 % a 99,9 % em pH 5,0 a 25 °C. Em outro estudo de Souza et al. (2012), utilizando carvão também ativado com NaOH oriundo a partir de resíduos de cascas e bagaços de laranja, também foi constatado eficiência na adsorção de cromo III (Cr_2O_3) na ordem de 90 % a 98 %. Em outro estudo Sales et al. (2015) verificaram em carvão ativado com ZnCl_2 produzido com sabugo de milho e testado para adsorção dos corantes alaranjado G (AG) e azul de metileno (AM), eficiências pelo modelo de Langmuir de 95 % (AG) e 97 % (AM) e pelo modelo de Freundlich, de 90 % (AG) e 95 % (AM).

E tratando-se de outros grupos de substâncias He et al. (2016), mencionaram que um adsorvente produzido a partir de celulose extraída de resíduos vegetais, adsorveram 82,8 % de tetraciclina e 85,9 % de sulfametazina. Baccar et al. (2014), mencionaram que conseguiram adsorver 90,45 % de ibuprofen utilizando carvão ativado a partir de torta de oliva após extração do óleo. E recentemente Hu e Wang (2016), utilizando um adsorvente feito a partir de celulose obtida após a extração do óleo de linhaça, mencionaram adsorção de aproximadamente 100 % de amoxicilina.

Em relação a área superficial e outras características que definem o carvão como um adsorvente versátil e eficiente, Gao et al. (2011) produziram carvão ativado com $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ utilizando palha de arroz e mencionaram valores de área superficial aparente de $1.154 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, volume total do poro de $0,670 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ e a capacidade máxima de adsorção de $129,5 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$, evidenciando a grande capacidade que este material possui em adsorver diferentes tipos de substâncias em qualquer fase.

Como evidencia-se em alguns pontos deste trabalho, as utilizações de resíduos agroindustriais vêm ganhando destaque e suporte científico nas áreas da engenharia e sua aplicabilidade em variados tratamentos, inclusive no de disruptores endócrinos, está evoluindo e apresentando eficiência, além de transformar resíduos que eram descartados, em um novo produto importante para diversas industrias.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A problemática da presença de disruptores endócrinos para os seres vivos é real e ficou evidenciado pelo principal órgão de saúde do mundo e pelos diversos estudos. Percebe-se também que vêm surgindo muitos estudos com foco na caracterização de matérias primas vegetais, principalmente as originárias de processos agroindustriais, sendo o seu potencial elevado, para transformação em adsorventes, por conta das diversas possibilidades de tipos de matérias-primas, de baixo custo, além de comparativos com carvões comerciais e entre diferentes tipos que podem ser produzidos, por conta das diferentes biomassas, temperaturas, métodos de ativação, tipos e concentrações de cargas iônicas e diferentes tipos de substâncias a serem adsorvidas.

Nesta revisão ficou claramente explícita, a ação dos pesquisadores pela quantidade de revisões feitas na América do Norte, Latina, Europa e países asiáticos, tentando abordar a problemática sob diferentes pontos de vista, com focos regionais ou globais, mas todos demonstrando sérias preocupações em como as coisas estão evoluindo e tentando alertar a comunidade científica.

Além disso, por se tratar de um assunto atual e de extrema importância para diversas áreas de conhecimento, como a aplicação de engenharias aos processos físicos, químicos e biológicos, este estudo pode ser um “*starter*” de ideias para a academia, para resolver este sério problema da relação homem – meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Almeida JCS. (2013). **Resíduos agroindustriais de frutas na alimentação de ovinos de corte**. 2013. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Zootecnia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina.
2. Aquino S, Brandt, EMF, Chernicharo C. (2013). Remoção de fármacos e disruptores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária Ambiental**, 18(3):187-204.
3. Arampatzidou, AC; Deliyanni, E. A comparison of activation media and pyrolysis temperature for activated carbons development by pyrolysis of potato peels for effective adsorption of endocrine disruptor bisphenol-A. **Journal of colloid and interface science**, v. 466, p. 101-112, 2016.

4. Atkins P, Paula J. (2011). **Physical chemistry for the life sciences**. Oxford University Press.
5. Baccar R, Sarrà M, Bouzid J, Feki M, Blázquez P. (2012). Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*. 211–212:310–317.
6. Baker ME, Hardiman G. (2014). Transcriptional analysis of endocrine disruption using zebrafish and massively parallel sequencing. *Journal of Molecular Endocrinology*. 52(3): R241-R256.
7. Barros TRB, Lima VE, Luiz MR, Silva VLM, Batista TS. (2015). Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 1, 2014, Campina Grande. **Estudo de adsorção do chumbo II de efluentes utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente**. Campina Grande: 8 p.
8. Bellanger, M, Demeneix, B, Grandjean, P, Zoeller, RT, Trasande, L. (2015). “Neurobehavioral Deficits, Diseases, and Associated Costs of Exposure to Endocrine-Disrupting Chemicals in the European Union”. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*. 100(4):1256-1266.
9. Bila DM e Dezotti M. (2007). Disruptores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, São Paulo, 30(3):651-666.
10. Bohli T, Ouederni A, Fiol N, Villaescusa I. (2015). Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. **Comptes Rendus Chimie**, 18(1):88-99.
11. Brasil, ABNT. **NBR 9800**. (1987). Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro.
12. Camili EA. (2007). Produção de etanol de manipueira tratada com processo de flotação. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, 3(1):1-4.
13. Carrier M, Hardie AG, Uras Ü, Görgens J, Knoetze JH. (2012). Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 96:24-32.
14. Castro AM e Pereira Jr N. (2010). Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, 33(1):181-188.
15. Castro CMB. (2010). **Ocorrência de disruptores endócrinos em cultura do milho irrigado com efluentes urbanos tratados**. 2010. 106 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal

- do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/32458/000762819.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 15 fev. 2016.
16. Castro- Correia C e Fontoura M. (2015). A influência da exposição ambiental a disruptores endócrinos no crescimento e desenvolvimento de crianças e adolescentes. **Revista Portuguesa de Endocrinologia, Diabetes e Metabolismo**, 10(2):186-192.
 17. Chaukura, N, Gwenzi, W, Tavengwa, N, & Manyuchi, MM. Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: Opportunities and challenges for developing countries. **Environmental Development**, 2016.
 18. Choi J, Eom J, Kim J, Lee S, Kim Y. (2014). Association between some endocrine-disrupting chemical and childhood obesity in biological samples of young girls: A cross-sectional study. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 38(1):51-57
 19. Clark HLM. (2010). **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. Dissertação em Ciência dos Alimentos. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 115 p.
 20. Demirbas A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 157:220-229.
 21. Di Bernardo L e Dantas ADB. (2005). **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: Editora Rima.
 22. Dias R. (2007). **Marketing Ambiental: Ética, Responsabilidade Social e Competitividade nos Negócios**. Atlas, 216 p.
 23. Djilani C, Zaghdoudi R, Modarressi A, Rogalski M, Djazi F, Lallam A. (2012). Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*. (189-190):203-212.
 24. Essandoh, M., Wolgemuth, D., Pittman, C. U., Mohan, D., Mlsna, T. Adsorption of metribuzin from aqueous solution using magnetic and nonmagnetic sustainable low-cost biochar adsorbents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 5, p. 4577-4590, 2017.
 25. Evangelista J. (2001). **Tecnologia de Alimentos**. Editora Ateneu, 2ª Edição, 682p.
 26. Farinas CS, Lemo V, Rodríguez-Zúñiga UF, Bertucci Neto, V, Couri S. (2008). **Avaliação de diferentes resíduos agroindustriais como substratos para a produção**

- de celulases por fermentação semi-sólida.** Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 13p.
27. Felder RM e Rousseau RW. (2005). **Elementry principles of chemical processes**, 3^a edition, John Wiley & Sons, 712p.
 28. Fernandes FL. (2008). **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto.** Dissertação em Química. Universidade Federal da Paraíba. 116 p. João Pessoa.
 29. Fernández MF e Olea, N. (2014). Disruptores endócrinos: ¿ suficiente evidencia para actuar? **Gaceta Sanitaria**, 28(2):93-95.
 30. Ferreira AP, Cunha CLN, Kling ASM. (2006). Disruptores endócrinos: potencial problema para la salud pública y medio ambiente. **Revista Biomédica**, 17:146-150.
 31. Ferreira AP. (2012). Ocorrência e detecção de disruptores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: complicações ao meio ambiente. **Revista Brasileira de Farmácia**, 93(2):255-264.
 32. Flora do Brasil, 2020 (em construção). Anacardiaceae. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Available in: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB4404>>. Access on: March 5, 2016.
 33. Foo KY e Hameed BH. (2012). Potential of jackfruit peel as precursor for activated carbon prepared by microwave induced NaOH activation. **Bioresource Technology**, 112:143-150.
 34. Foust AS, Wenzel A, Clump WC, Maus L, Andersem BL. (1982). **Princípios das Operações Unitárias**, 2^a Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, Rio de Janeiro, 670p.
 35. Franca AS, Oliveira LS, Nunes AA, Alves CC. (2010). Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. **Bioresource Technology**, 101(3):1068-1074.
 36. Franco DSP, Martins JM, Rodrigues LM, Almeida ARF. (2012). Análise do processo de secagem de sementes de mamão utilizado como biomassa adsorvente no tratamento de efluentes. **Revista de Ciências Exatas**, 2731(2):49-54.
 37. Freitas LC da S e Bueno SM. (2014). Carvão ativo: breve histórico e estudo de sua eficiência na retenção de fármacos. **Revista Científica UNILAGO**, São José do Rio Preto, 1(1):1-11.

38. Ghaedi M, Mazaheri H, Khodadoust S, Hajati S, Purkait MK. (2015). Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb 2+ ions by walnut wood activated carbon. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 135:479-490.
39. Giordano G. (2004). **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Apostila de Curso. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente/UERJ, Rio de Janeiro, Brasil.
40. Grady Jr, CPL e Lin HC. (1980). **Biological wastewater treatment, Pollution engineering and technology**, New York: Marcel Decker, 963p.
41. Grijalba AC, Martinis EM, Lascalea GE, Wuilloud RG. (2015). Activated carbon-modified knotted reactor coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry for sensitive determination of arsenic species in medicinal herbs and tea infusions. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 103:49-56.
42. Guo Y e Rockstraw DA. (2007). Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. **Bioresource Technology**, 98(8):1513-1521.
43. He J, Dai J, Zhang T, Sun J, Xie A, Tian S, Yan Y, Huo P. (2016). Preparation of highly porous carbon from sustainable α -cellulose for superior performance removal of tetracycline and sulfamethazine from water. *RSC Advances*. DOI: 10.1039/C6RA00277C.
44. Honorato AC, Machado JM, Celante G, Borges WG, Dragunski DC, Caetano J. (2015). Biosorption of methylene blue using agro-industrial residues. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 19(7):705-710.
45. Hu D, Wang L. (2016). Adsorption of amoxicillin onto quaternized cellulose from flaxnoil: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 64:227-234.
46. Huang Pei-Hsing, Cheng Hao-Hsiang, Lin Sheau-Horng. (2015). Adsorption of carbon dioxide onto activated carbon prepared from coconut shells, **Journal of Chemistry**, 2015:1-10, doi:10.1155/2015/106590.
47. Huerta, B., Rodriguez-Mozaz, S., Nannou, C., Nakis, L., Ruhí, A., Acuña, V., ... & Barcelo, D. Determination of a broad spectrum of pharmaceuticals and endocrine disruptors in biofilm from a waste water treatment plant-impacted river. **Science of the Total Environment**, v. 540, p. 241-249, 2016.

48. ICLEI – Governos locais pela sustentabilidade. **Efluentes**. 2015. Disponível em: <http://www.iclei.org.br/residuos/site/?page_id=400>. Acesso em: 05 mar. 2015.
49. Ioannou Z e Simitzis J. (2013). Production of carbonaceous adsorbents from agricultural by-products and novolac resin under a continuous countercurrent flow type pyrolysis operation, **Bioresource Technology**, 129:191-199.
50. Islam MA, Tan IAW, Benhouria A, Asif M, Hameed BH. (2015). Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation. **Chemical Engineering Journal**, 270:187-195.
51. Katsu Y, Hinago M, Sone K, Urushitani H, Guillette LJ, Iguchi T. (2007). In vitro assessment of transcriptional activation of the estrogen and androgen receptors of mosquitofish, *Gambusia affinis affinis*. **Molecular and Cellular Endocrinology**, 276(1-2):10-17.
52. Katsu Y, Taniguchi E, Urushitani H, Miyagawa SI, Takase M, Kubokawa K, Tooi O, Oka T, Santo N, Myburgh J, Matsuno A, Iguchi T. (2010). Molecular cloning and characterization of ligand- and species-specificity of amphibian estrogen receptors. **General and Comparative Endocrinology**, 168(2):220-230.
53. Kawamura S. (2000). **Integrated design and operation of water treatment facilities**. John Wiley & Sons, 2^a edition, 720p.
54. Khalili NR, Campbell M, Sandi G, Golaś J. (2000). Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation. **Carbon**, 38(14):1905-1915.
55. Kirkley AG, Sargis RM. (2014). Environmental endocrine disruption of energy metabolism and cardiovascular risk. **Current Diabetes Reports**. 14(6):494.
56. Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB, Buxton HT. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. **Environmental Science & Technology**, 36(6):1202-1211.
57. Lee HB, Peart TE, Svoboda ML. (2005). Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography - mass spectrometry, **Journal of Chromatography A**, 1094:122-129.

58. Llorach-Massana, P., Lopez-Capel, E., Peña, J., Rieradevall, J., Montero, J. I., & Puy, N. Technical feasibility and carbon footprint of biochar co-production with tomato plant residue. **Waste Management**, 2017.
59. Loffredo, E, Castellana, G, Taskin, E. A Two-Step Approach to Eliminate Pesticides and Estrogens from a Wastewater and Reduce Its Phytotoxicity: Adsorption onto Plant-Derived Materials and Fungal Degradation. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 6, p. 1-12, 2016.
60. Lu, J, Wu, J, Stoffela PJ, Wilson, PC. (2015). Uptake and distribution of bisphenol A and nonylphenol in vegetable crops irrigated with reclaimed water. **Journal of Hazardous Materials**, 283:865-870.
61. Machado CRA, Saggiaro EM, Silva YGL, Pereira LP dos S, Campos JC. (2015). Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas. **Revista Ambiente & Água**, 10(4)915-927.
62. Marques RFPV. (2014). **Impactos ambientais da disposição de resíduos sólidos urbanos no solo e na água superficial em três municípios de Minas Gerais**. 2014. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas, Universidade Federal de Lavras, Lavras.
63. Martins AC, Pezoti O, Cazetta AL, Bedin KC, Yamazaki DA, Bandoch GF, Almeida VC. (2015). Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, 260:291-299.
64. Menezes JDS, Druzian JI, Padilha FF, Souza RR. (2012). Produção biotecnológica de goma xantana em alguns resíduos agroindustriais, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, 8(8):1761-1776.
65. Mezzari IA. (2002). **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
66. Motta CV, Almeida NKS, Almeida PB, Lobo V da S, Montanher SF. (2011). Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica, 3. 2011, Toledo. **Resíduos agroindustriais como materiais adsorventes**. Toledo: Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR, 2011. 6 p.

67. Mucciaccito JC. (2006). **Conceitos e aplicações do carvão ativado**. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?id=254>>. Acesso em: 08 fev. 2015.
68. Munier, M, Grouleff, J, Gourdin, L, Fauchard, M, Chantreau, V, Henrion, D, Rodien, P. Effects of the Endocrine Disruptor p, p' DDT on Human Follitropin Receptor. **Environmental health perspectives**, 2016.
69. Mussatto SI, Fernandes M, Rocha GJ, Órfão JJ, Teixeira JA, Roberto IC. (2010). Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin. **Bioresource Technology**, 101(7):2450-2457.
70. Nascimento Filho, WB.; Franco, CR. Avaliação do Potencial dos Resíduos Produzidos Através do Processamento Agroindustrial no Brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1968-1987, 2015.
71. Niedersberg C. (2012). **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*Aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo**. 2012. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul. Disponível em: <http://www.unisc.br/portal/upload/com_arquivo/dissertacao_carolina_niedesberg.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2015.
72. Njoku VO, Islam MA, Asif M, Hameed BH. (2015). Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H 3 PO 4-activated langsat empty fruit bunch. **Journal of Environmental Management**, 154:138-144.
73. Northrop PS, Flagan RC, Gavalas GR. (1987). Measurement of gas adsorption isotherms by continuous adsorbate addition. **Langmuir**, 3(2):300-302.
74. Nunes DL. (2009). **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções**. 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
75. Nurchi VM e Villaescusa I. (2008). Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. **Coordination Chemistry Reviews**, 252:1178-1188.
76. Reis Filho RW, Araújo JC de, Vieira EM. (2006). Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos, **Química Nova**, 29(4):817-822.
77. Resolução, Nº. 357, de 17 de março de 2005. **CONAMA-Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2005**. (Alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011).

78. Román S, Nabais JV, Ledesma B, González JF, Laginhas C, Titirici MM. (2013). Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, 165:127-133.
79. Rossner, A, Snyder, SA, Knappe, DRU (2009). Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research*. 43(15):3787-3796.
80. Sales PF, Bertoli AC, Pinto FM, Magriotis ZM. (2015). Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial. **Revista Virtual de Química**, 7(4):1174-1188.
81. Saygılı HN, Güzel F, Önal Y. (2015). Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, 93:84-93.
82. Schimmel D. (2008). **Adsorção dos corantes reativos Azul e Azul Turquesa em carvão ativado comercial**. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. 99 f.
83. Schneider EL. (2008). Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Dissertação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. 93p.
84. SETAC Society of environmental toxicology and chemistry (Pensacola, Florida). **Endocrine Disruptors and Modulators**. 2000. Disponível em: <<http://ww2.setac.org/node/100>>. Acesso em: 05 jan. 2016.
85. Silva HB e Pires JL. (2014). Utilização de adsorvente natural da Amazônia como bioadsorvente para remoção de metais em soluções aquosas. **Revista Ponto de Partida**, 3(1):39-48.
86. Silva JAP e Tavares FF da C. (2013). Estudo da aplicação de sementes de açaí (*Euterpe Oleracea*) para produção de carvão ativado. **Revista de Ciências da Amazônia**, 1(1):55-66.
87. Silva MR, Campos ACE, Bohm FZ. (2013). Agrotóxicos e seus impactos sobre ecossistemas aquáticos continentais. **Revista de Saúde e Biologia**, 8(2):46-58.
88. Sousa DA, Oliveira E, Costa Nogueira M, Espósito BP. (2010). Development of a heavy metal sorption system through the P S functionalization of coconut (*Cocos nucifera*) fibers. **Bioresource Technology**, 101(1):138-143.

89. Sousa, P A R de. **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela casca de banana e folhas da *Typha Angustifolia L.*** 2015. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pósgraduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.bc.ufg.br/tede/bitstream/tede/4807/5/Dissertação - Priscila Afonso Rodrigues de Sousa - 2015.pdf>>. Acesso em: 02 mar. 2016.
90. Sud D, Mahajan G, Kaur MP. (2008). Agricultural waste material as potencial adsorbents for sequestering heavy metal from aqueous solutions – A review. **Bioresource Technology**, 99:6017 – 6027.
91. Sun L, Wan S, Luo W. (2013). Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. **Bioresource Technology**, 140:406-413.
92. Tapia-Orozco, N., Ibarra-Cabrera, R., Tecante, A., Gimeno, M., Parra, R., & Garcia-Arrazola, R. Removal strategies for endocrine disrupting chemicals using cellulose-based materials as adsorbents: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3122-3142, 2016.
93. Tapiero H, Nguyen-Ba G, Tew KD. (2002). Estrogens and environmental estrogens. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, 56:36-44.
94. Tulane University. **E-hormone**. 2015. Disponível em: <<http://e.hormone.tulane.edu/learning/endocrine-disrupting-chemicals.html>>. Acesso em: 08 abr. 2015.
95. USEPA - United States Environmental Protection Agency. (1998). **Research Plan for Endocrine Disruptors**, Washington.
96. von Sperling E. (2006). Afinal, quanta água temos no planeta. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos (RBRH)**, 11(4):189-199.
97. von Sperling M. (2005). **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte: Ed. da UFMG.
98. Wen Q, Li C, Cai Z, Zhang W, Gao H, Chen L, Zhao Y. (2011). Study on activated carbon derived from sewage sludge for adsorption of gaseous formaldehyde. **Bioresource Technology**, 102(2):942-947.
99. World Health Organization. (2012). **State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals**. Geneva: World Health Organization, 260 p.

100. WRI. World Research Institute. **Water**. 2015. Disponível em: <<http://www.wri.org/our-work/topics/water>>. Acesso em: 04 mar. 2015.

ARTIGO II - CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSA DE CAJÁ (*Spondias mombin* L.) PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

RESUMO

Grandes quantidades de biomassas vegetais são geradas diariamente e não são aproveitadas por falta de tecnologias adequadas. Baseado neste contexto, este estudo teve como objetivos realizar análises de caracterização físico-química e estrutural em biomassa de caroços de cajá (*Spondias mombin* L. – *Anacardiaceae*), para avaliar o seu potencial para fabricação de carvão ativado. A biomassa de cajá apresentou massa específica real = 0,12 g.cm⁻¹ e aparente = 0,14 g.cm⁻¹, pH = 3,1, teor de água = 8,51 %, teor de cinzas = 5,19 %, teor de matéria volátil = 6,64 %, carbono fixo = 91,71 % e extrativos totais = 34,20 %, além de lignina total = 37,69 %, holocelulose = 66,66 %, celulose = 54,22 % e polioses = 12,44 %. Nas análises térmicas, diversos componentes se degradam em temperaturas superiores a 300 °C, principalmente os componentes lignocelulósicos. As micrografias do MEV mostraram que a biomassa possui poucos poros naturais e o infravermelho identificou variados componentes, como água, ácidos e os componentes lignocelulósicos. Por conta destes constituintes e do teor de cinzas e carbono fixo, além dos processos térmicos, a biomassa de cajá é um material interessante para a fabricação de carvão.

Palavras-chave: Componentes lignocelulósicos. Análises térmicas. Infravermelho.

ABSTRACT

Large amounts of plant biomass generated daily and not harnessed for lack of adequate technologies. Based on this context, this study aimed to perform physical-chemical and structural characterization of biomass of cajá (*Spondias mombin* L. – *Anacardiaceae*), to evaluate its potential for the production of activated carbon. The biomass of cajá had real specific mass = 0.12 g.cm⁻¹ and apparent = 0.14 g.cm⁻¹, pH = 3.1, water content = 8.51 %, ash content = 5.19 %, volatile matter = 6.64 %, fixed carbon = 91.71 % and total extractives = 34.20 %, in addition to total lignin = 37.69 %, holocellulose = 66.66 %, cellulose = 54.22 % and polioses = 12.44 %. In thermal analyses, several components degrade at temperatures above 300 °C, mainly the lignocellulosic components. SEM micrographs showed that biomass has few natural pores and infrared has identified various components such as water, acids and lignocellulosic components. Because of these constituents and the ash and fixed carbon content, besides the thermal processes, cajá biomass is an interesting material for the production of coal.

Keywords: Lignocellulosic components. Thermoanalytical techniques. Infrared.

INTRODUÇÃO

Em uma definição simplista, resíduo é tudo aquilo que é descartado, que não é aproveitado nas atividades humanas. É gerado em atividades industriais, comerciais e

residenciais, recebendo comumente o nome de lixo, onde nestes são gerados grandes volumes dos mais variados resíduos, como partes de plantas, cascas, frutas, bagaços, sementes, galhos, caules e caroços, madeiras, subprodutos oriundos das etapas do processamento alimentício e até mesmo algas. Tudo isso representa uma quantidade de biomassa vegetal considerável que é desperdiçada todos os dias por falta de conhecimento técnico para sua utilização, mas que poderiam ser aproveitadas em diversas operações, como extração de estabilizantes, de enzimas, alimentação humana e animal, produção de adsorventes, sendo transformados em novos subprodutos ou produtos que podem ser utilizados nas próprias indústrias ou até mesmo comercializados, gerando renda a partir do que era considerado lixo, evitando acúmulos em locais inapropriados e diversos tipos de poluição, doenças e, ainda assim, no final de alguns processos que não degradam toda a biomassa, produzir energia [1-5].

Neste contexto, diversos estudos já demonstraram as possibilidades de as biomassas serem transformadas em adsorventes (carvão ativado), principalmente por conta do baixo custo de aquisição, possibilidade de eficientes recuperações do adsorvato e de regeneração do adsorvente [6-10]. Estes resíduos exigem pouco processamento para aumentar a sua capacidade de adsorção, afinal, alguns já foram desidratados, secos, cortados, prensados, entre outros processos, como, por exemplo, o lodo de fábrica de papel, pós de madeiras de serrarias, bagaços de frutos de palmeiras e oleaginosas, diversos tipos de sementes e grãos, resíduos de esgoto seco, macroalgas verdes, cinza de casca de arroz, dentre muitos outros, e que vêm sendo explorados pela sua viabilidade técnica para remover diferentes tipos de contaminantes [11-14].

Dentro destas biomassas vegetais, encontram-se os caroços da cajazeira (*Spondias mombin* L.), fruta muito utilizada para a fabricação de sucos em todo o Brasil. Pertencente à família *Anacardiaceae*, é originária da região tropical do continente americano, incluindo o Brasil, sendo encontrada amplamente distribuída em quase todos os Biomas do Brasil [15]; conhecida por diversos nomes, como taperebá na região Norte, cajá-mirim e imbuzeiro na região Centro-Oeste e Sudeste, dentre outros nomes ao longo do país [16]. Os frutos da cajazeira (*S. mombin* L.) são muito apreciados pelo excelente sabor, aroma e cor de sua polpa, tendo grandes perspectivas de crescimento no mercado interno e externo anunciadas ao longo dos anos, mesmo com seu cultivo ainda de forma silvestre [17,18]. Além disso, apresentam boas características agroindustriais, com rendimento de polpa em média de 50% e suas características químicas, como o Brix de 11°, bem como um importante papel na saúde humana, contribuindo para o fornecimento de água, energia, sais minerais, vitaminas (principalmente A

e C), fibras e carotenoides, importantes para uma boa manutenção das atividades celulares como agentes antioxidantes [17, 19, 20].

Com todas estas características que chamam atenção para os benefícios de consumo e economia local, possibilidade de processamento de diversos derivados e conseqüentemente da quantidade de resíduos de cajá (*S. mombin* L.) que podem ser gerados e em virtude dos poucos usos deste resíduo. A transformação de carvão ativo se torna uma opção, ainda que acanhada, para tal fim, conforme já demonstram alguns estudos, como o de Oliveira *et al.* [21], que transformou a biomassa de cajá (*S. mombin* L.) em um adsorvente para remoção de albumina em soro de leite bovino, e recentemente Fiuza *et al.* [22], que desenvolveram carvão ativo a partir destes resíduos com ativação física com CO₂ para diversas finalidades.

Baseado neste contexto, este estudo teve como objetivos realizar caracterizações físico-químicas e estruturais em resíduo de caroço de cajá (*S. mombin* L.) oriundo da produção de polpa de frutas, verificando sua possibilidade de uso para produção de carvão ativado, além de comparar com outras biomassas, facilitando a reprodução e comparação de estudos futuros que abordem esta temática.

MATERIAL E MÉTODOS

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Os caroços de cajá (*S. mombin* L.) foram adquiridos em uma fábrica de polpas de frutas na cidade de Esperança, Paraíba - Brasil. Foram lavados para a retirada de sujidades mais grosseiras, como restos de polpa e cascas. Posteriormente foram secos em estufas por 48 horas, a 85 °C, para a retirada e padronização da umidade, proveniente do despulpamento, evitando ações fermentativas de microrganismos.

Os caroços foram triturados em moinho de martelo e caracterizados granulometricamente, segundo a NBR NM248 [23]. Além da caracterização granulométrica, foram realizadas as análises de densidade aparente e real [24], pH [25], teor de água [26], teor de cinzas [27], teor de voláteis [28], teor de carbono fixo, extrativos totais [29], lignina solúvel [30, 31], celulose e polioses [32, 33].

Parte das amostras foram encaminhadas para a realização de análises térmicas com o objetivo de conhecer e avaliar o comportamento da massa e da entalpia em relação à temperatura, conforme detalhadas abaixo. Também foram realizadas análises de espectroscopia

no infravermelho com a transformação de Fourier – FTIR e microscopia eletrônica de varredura – MEV, utilizando-se um aparelho TM 1000 HITACHI®, usando uma tensão de 15 kV em diferentes ampliações.

ANÁLISES TÉRMICAS

Foram realizados em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min⁻¹ e sob razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ para todas as técnicas empregadas. Para a técnica de TG, utilizou-se uma termobalança Shimadzu®, modelo TGA-50H, por meio da qual as análises foram realizadas em modo dinâmico com programação de temperatura de 25 °C até 900 °C. Para DSC, foi realizado estudo dos eventos endotérmicos e exotérmicos em um calorímetro Shimadzu®, modelo DSC-50, e programação de aquecimento de 25 °C até 450 °C. E para a técnica de DTA, foi utilizado o modelo DTA-50, da Shimadzu®, com programação de temperatura de 25 °C até 900 °C.

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM A TRANSFORMAÇÃO DE FOURRIER – FTIR

A obtenção dos espectros na região do infravermelho foi feita utilizando o sistema Shimadzu IRPrestige-21 com transformada de Fourier, ao longo de um intervalo de 400 cm⁻¹ – 4.000 cm⁻¹, a partir de um sedimento de brometo de potássio (KBr).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA, DENSIDADES APARENTE E REAL

Na caracterização granulométrica que pode ser observada na Tabela 1, têm-se rendimentos maiores nas primeiras peneiras com 2,00 mm (54,14 %) e 1,41 mm (17,94 %). O material que ficou retido na peneira de 2,0 mm não foi incorporado nas amostras para as outras análises por tratar-se de um material bastante grosseiro e heterogêneo, sendo descartado também do processo de produção do carvão, a fim de ser obtido um carvão mais homogêneo possível.

Tabela 1. Análise granulométrica e densidades aparente e real da biomassa de cajá (*S. mombin* L.)

Material	2,00 mm	1,41 mm	0,84 mm	0,420 mm	0,17 mm	Densidade aparente	Densidade real
	%					g.cm ⁻¹	
Biomassa de cajá	54,14	17,94	9,04	12,61	5,61	0,123	0,137

A análise granulométrica não obedece a um padrão comum, se comparado com a literatura. Em alguns estudos, o rendimento vai diminuindo conforme diminui-se o tamanho da malha das peneiras, em outros, como por exemplo Lacerda [34], ao analisarem características químicas, bioquímicas e físico-químicas de torta de mamona para o aproveitamento na alimentação animal, mencionaram rendimentos crescentes conforme diminuía-se a dimensão da peneira, em 1,68 mm = 1,03 %, 1,19 mm = 1,49 %, 0,84 mm = 2,46 % e 0,33 mm = 19,30 %. Já Nobre *et al.* [35], ao avaliarem as características de precursores de carvão ativado produzido a partir de serragens de maçaranduba (*Manilkara huberi* (DUCKE) A. Chev. – *Sapotaceae*), mencionaram valores bem próximos de 0,42 mm = 30,29 %, 0,25 mm = 31,99 %, 0,14 mm = 25,12 %.

Embora os resultados não obedeçam a um padrão, todos os autores ressaltam que o tipo de equipamento utilizado na moagem (moinhos de faca, martelo, extratores tipo prensas), se os processos foram realizados a quente ou frio, o tipo de tecido e espécie de origem da biomassa, podem interferir nos tamanhos das partículas, o que conseqüentemente interfere na comparação com outros estudos, sendo apenas uma análise para conhecimento de sua própria amostra.

Em relação às densidades aparente e real (Tabela 1), os valores obtidos são bem inferiores se compararmos com outros materiais, evidenciando que esta biomassa é bastante leve. Comumente, a literatura especializada menciona resultados para estas análises em biomassas vegetais de resíduos madeireiros e não de outras partes vegetais. Como é o caso de Friederichs *et al.* [36], que avaliaram a densidade em madeira de bracatinga (*Mimosa scabrella* Benth. – Fabaceae) e mencionaram variações de 0,507 g.cm⁻¹ a 0,622 g.cm⁻¹.

Muitos são os fatores que influenciam nestas características, principalmente os edafoclimáticos e os morfológicos, sendo possível nos mesmos materiais, oriundos de locais diferentes do vegetal, serem encontrados valores distintos. Entretanto, o valor encontrado neste estudo indica que a biomassa possui um rendimento baixo para a produção de carvão, Neves *et al.* [37] afirmam que é desejável que o material apresente densidade acima de 0,500 g.cm⁻¹ para

ser transformado em carvão, pois quanto maior esta variável, maior será a massa final de carvão obtida.

pH, TEOR DE ÁGUA, CINZAS VOLÁTEIS, CARBONO FIXO E EXTRATIVOS

Em relação ao pH, o valor encontrado foi de 3,1 e pode ser visualizado na Tabela 3. A explicação para este valor pode estar no resíduo da polpa do fruto que é ácido e possui pH próximo a $\pm 2,90$, e mesmo sendo os caroços despulpados, lavados e secos em estufa, os tecidos tendem a manter intrinsecamente líquidos celulares da polpa, que não são removidos durante o despulpamento e secagem branda, o que influencia para o pH ser ácido e muito próximo do encontrado na polpa de frutos *in natura* ou congeladas [38].

Tabela 3. Caracterização de diversos componentes do caroço de cajá (*S. mombin* L.) que interferem na sua qualidade e comportamento para transformação em carvão ativado

Amostra	pH	Teor de água	Teor de cinzas	Teor de matéria volátil	Teor de carbono fixo	Teor de extrativos totais
		%				
Biomassa de cajá	3,1	8,51	5,19	6,64	91,71	34,20

O teor de água encontrado foi de 8,51 %, possivelmente por tratar-se de um caroço de um fruto despulpado e seco em estufa. Macêdo *et al.* [39], avaliando diversas matéria-prima com potencial da cadeia produtiva de etanol, mencionou que a macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart. – Arecaceae) apresenta teor de água em torno de 7,80 %, já Lacerda [34], ao realizar análises físico-químicas na torta de mamona (*R. communis* L.), menciona valores próximos a 8,5 % e ainda acrescentam que diferenças nesta variável ocorrem por conta da variedade, local de cultivo e forma de extração.

Ainda em relação ao teor de água de outros materiais precursores de carvão ativado, Orsini [40] reporta valor de 8,86 % para grãos de café (*Coffea arabica* L. – Rubiaceae); tratando-se de materiais com características madeireiras, Salas-Enríquez *et al.* [41], caracterizando diversos tipos de bambos (*Guadua amplexifolia* J. Presl. – Bambusoideae) para produção de carvão ativado, mencionaram valores de 8,1 %; e Yu *et al.* [42], estudando serragem misturada de *Pinus*, 3,80 %. Como pode ser percebido, existe grande variação nos teores de água de diferentes biomassas vegetais, dependendo basicamente do tipo de tecido e o pré-processamento que a biomassa teve.

Para a variável cinzas, que neste estudo apresentou valor de 5,19 %, Lacerda *et al.* [34] compararam seu trabalho com outros e mencionaram valores que variaram de 2,37 % a 12,11 %; já Macêdo *et al.* [39] mencionaram teores na faixa de 6,34 %. Em outros estudos, Borges *et al.* [43], avaliando carvão ativado a partir de resíduo de madeiras mistas, mencionou teor de cinzas de 1,1 % e Brito *et al.* [44] teor de 9,58 %.

Em relação aos compostos voláteis, McKendry [45] define que é a parte da biomassa que evapora por aquecimento, ou seja, pode ser quantificado medindo-se a fração de massa da biomassa que volatiliza durante o aquecimento de uma amostra padronizada e previamente seca, em atmosfera inerte, até temperaturas de aproximadamente 850 °C. Neste estudo, o precursor apresentou 6,64 %. Posteriormente, temos o teor de carbono fixo; representado pela massa restante após a liberação de compostos voláteis, a biomassa de cajá apresentou 91,71 %. O percentual desta variável estabelece a quantidade de calor gerado, onde quanto maior o percentual, mais lentamente a biomassa irá queimar [46].

Em relação aos extrativos totais, a biomassa de cajá apresentou 34,20 %. Nobre *et al.* [35] mensuraram 7,36 % de extrativos na madeira da maçaranduba; e Labegalini [47] reportou 20,89 % na torta de pinhão manso (*Jatropha curcas* L. – Euphorbiaceae). O teor de extrativos totais está intimamente relacionado à presença de diversos tipos de compostos que são extraídos em solventes orgânicos e em água. Nessa extração são extraídos compostos como terpenos, lignanas, estilbenos e flavonoides, além de gorduras, ceras, ácidos graxos, álcoois, proteínas, sais, esteroides e hidrocarbonetos de baixa massa molecular, por conta da dupla extração realizada em solventes orgânicos e posteriormente na água, onde estes componentes podem influenciar nas características do carvão [48, 49].

TEOR DE LIGNINA TOTAL, CELULOSE E POLIOSES

Na Tabela 5, podem ser visualizados os teores dos componentes lignocelulósicos, que são os principais componentes estruturais das biomassas e que determinam características como resistência e flexibilidade, sendo a lignina o principal elemento de resistência das células vegetais, estando diretamente relacionado com o crescimento secundário [50].

Tabela 5. Características lignocelulósicas da biomassa de cajá (*S. mombin* L. para transformação em carvão ativado)

Amostra	Teor de lignina total	Teor de holocelulose	Teor de celulose	Teor de polioses
		%		

Biomassa de cajá	36,69	66,66	54,22	12,44
------------------	-------	-------	-------	-------

O teor de lignina total apresentou o valor de 36,69 %. Em outro estudo, Labegalini [47] mencionou teor de 21,81 % para torta de pinhão manso; Nobre *et al.* [35] mencionaram teor de 33,47 % para o ipê e 34,68 % para a maçaranduba, valores bem próximos aos encontrados neste estudo. Alguns detalhes para essas outras biomassas é que a torta de pinhão manso é uma mistura de sementes, fibras e polpa; e o ipê e a maçaranduba são caules de árvores, naturalmente ricas em parede vegetal primária e secundária, contendo maiores quantidades desses constituintes.

A lignina é uma macromolécula fenólica altamente complexa, sendo, depois dos componentes celulósicos (holocelulose e celulose), a substância orgânica mais abundante nas plantas, sendo constituída basicamente por três grupos de álcoois de fenilpropanoides, o coniferil, cumaril e sinapil, sintetizados a partir da rota de metabólitos secundários do ácido cinâmico e chiquímico [50,51, 52].

Para a composição de carboidratos da biomassa de cajá, o maior teor constituinte foi a holocelulose com 66,66 %, seguida pela celulose com 54,22 % e as polioses com 12,44 %. Macêdo *et al.* [39] mencionaram que a torta de mamona apresenta 12,59 % de celulose e Labegalini [47] mencionou que o pinhão manso apresenta 42,98 % de celulose e 26,20 % de polioses. Nobre *et al.* [35] relataram que a madeira do ipê apresentou 69,05 % de holocelulose e a maçaranduba 69,41 %.

A celulose contém quimicamente a celobiose como unidade fundamental, a holocelulose contém grupos hidroxilas os quais são responsáveis pela absorção da umidade e pelas ligações de hidrogênio, entre diversos constituintes. As polioses ou hemiceluloses são macromoléculas em cuja composição podem aparecer condensados em proporções variadas com diversas unidades de açúcares como xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucourônico e ácido metilglucorônico, sempre em ramificações, formando verdadeiramente uma rede de sustentação que aporta o crescimento primário, secundário dos tecidos vegetais, por isso materiais madeireiros tendem a apresentar valores superiores em relação à torta de mamona ou pinhão manso [50, 53]. Assim como a lignina, os componentes celulósicos da biomassa de cajá foram semelhantes aos de materiais madeireiros.

ANÁLISES TÉRMICAS

O perfil do comportamento térmico das amostras pode ser observado na Figura 2 a partir das curvas TG, DTA e DSC. Nas curvas TG (Figura 1-1a, Tabela 6), observa-se que o primeiro estágio de perda de massa para a biomassa ocorre abaixo de 100 °C e está relacionado com a evaporação da umidade (água livre) e materiais voláteis [41, 54, 55]; esta observação é concordante com o conteúdo de água e matéria volátil presente na Tabela 3. Esses eventos podem ser confirmados quando analisados os picos endotérmicos observados nas curvas DSC do material, os quais ocorrem na mesma faixa de temperatura vista na TG, correspondendo à fusão da água livre presente nas biomassas [41, 56].

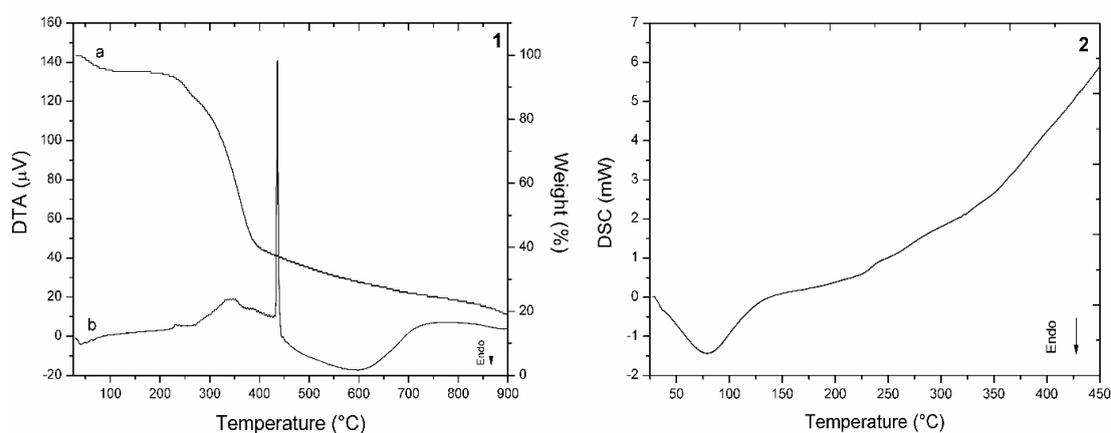


Figura 1. (1) a) Análise de TG, b) análise de DTA e (2) Análise de DSC da biomassa, sob atmosfera de 50 mL.min⁻¹ de N₂ e razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

A partir da observação da curva TG da biomassa, observa-se que esta apresenta o segundo evento iniciando acima de 200 °C, que pode estar relacionado à decomposição do conteúdo de polioses (hemicelulose), uma vez que esse processo ocorre entre 220 °C - 315 °C [41, 57, 58].

A curva TG da biomassa de cajá apresentou três etapas principais dentre as quais a terceira etapa foi considerada como a principal, que ocorreu entre 322,47 °C e 382,60 °C, com maior perda de massa, de 46,51 % (Tabela 6), que pode estar relacionada com o processo de decomposição da celulose presente na matéria, o qual ocorre entre 315 °C e 400 °C, como também de ligninas que se degradam em temperaturas mais altas, que devido ao seu conteúdo aromático degradam-se termicamente de forma lenta e gradual, contribuindo de maneira importante para o rendimento do carvão [41, 56, 57, 58].

Tabela 6. Eventos de perda de massa observados nas curvas TG da biomassa de cajá (*S. mombin* L.)

Eventos	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	% de Perda de massa
1	47,18	63,72	4,23
2	240,04	262,32	7,42
3	322,47	382,60	46,51

Nas curvas DTA (Figura 1b) da amostra observa-se picos exotérmicos acima de 300 °C, que está relacionado ao fenômeno de degradação da matéria, o que pode ser correlacionado com os achados termogravimétricos. Mais precisamente acima de 400 °C, os picos exotérmicos são mais intensos, e é nessa temperatura que ocorre a decomposição total da matéria e sua carbonização, o que é esperado de matérias-primas vegetais com alto teor de carbono fixo em sua composição (Tabela 3), o que está relacionado à porcentagem residual da matéria ao final da análise de TG, assim como a eliminação total dos componentes hemicelulose, celulose e ligninas, conforme mencionam Salas-Enríquez *et al.* [41]. Quando analisamos sob o ponto de vista da entalpia (ΔH) os eventos exotérmicos que ocorrem acima de 400 °C nas curvas DTA, a biomassa de cajá apresenta entalpia de 1,43 kJ.g⁻¹.

A partir destas análises, definiu-se que para a carbonização da biomassa de cajá para a fabricação de carvão ativado seriam utilizadas temperaturas superiores a 300 °C e inferiores a 700 °C, pois assim seriam degradados alguns componentes e se manteriam outros, que influenciam na qualidade do carvão.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Na Figura 2, pode ser visualizada, na ampliação de 1000x, a estrutura da biomassa de cajá apresentando poucos poros e de forma heterogênea, com predominância de cristalizações de polissacarídeos. A ausência de poros naturais em abundância é algo inicialmente ruim, mas espera-se que com ativação química e carbonização controlada possa ser aumentada a sua quantidade e variabilidade, pois essas características são de extrema importância para o processo de adsorção.

Micrografias utilizando o MEV são essenciais para estudos de caracterização de materiais, pois permitem conhecer visualmente os arranjos microestruturais, sendo possível ampliar em alta definição a estrutura do material analisado [59]. Alguns materiais naturalmente já apresentam grande quantidade de poros, como é o caso de Almeida *et al.* [60], que

verificaram em MEV de cana-de-açúcar a presença de diversos macroporos naturais, com áreas superficiais bem pequenas.

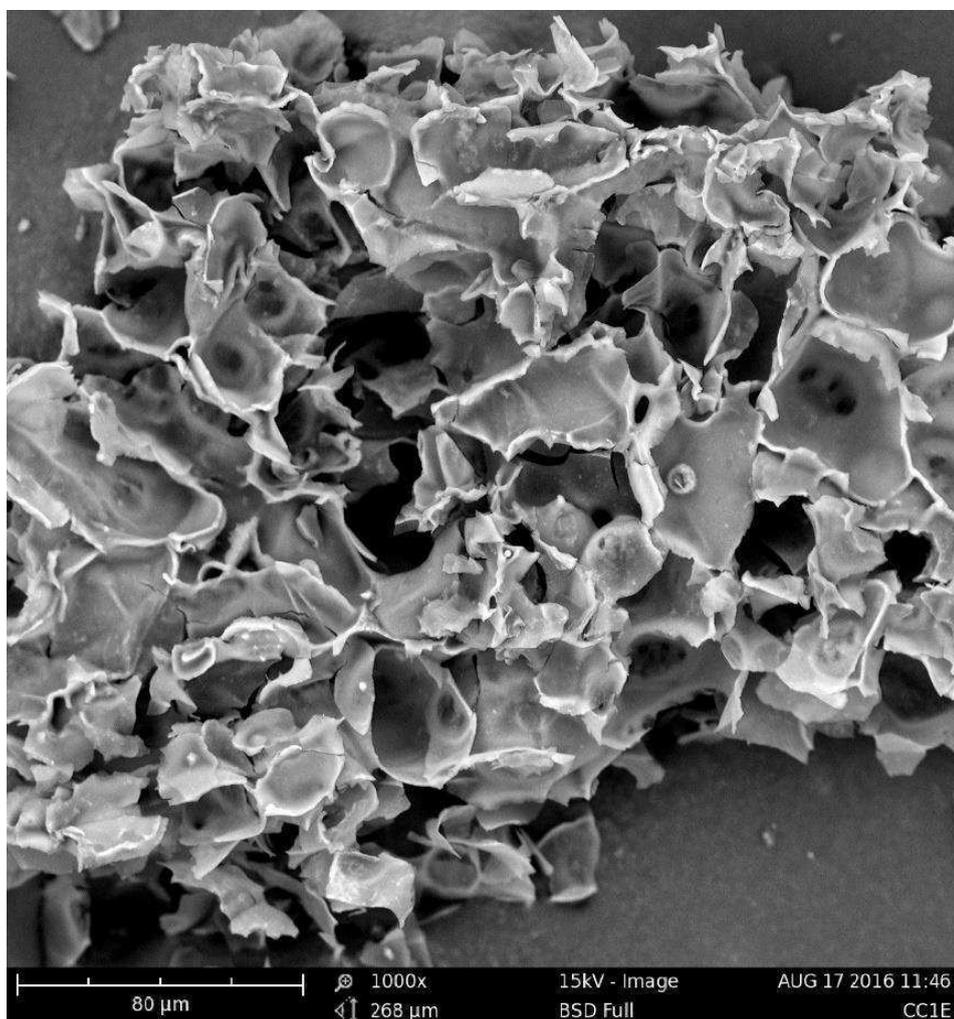


Figura 2. Micrografia da biomassa de caroço de cajá (*S. mombin* L.), na ampliação de 1000x.

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM A TRANSFORMAÇÃO DE FOURRIER – FTIR

Outra técnica utilizada para um maior e mais completo conhecimento da composição da biomassa é o FTIR. Na Figura 3, pode-se observar a conformação dos picos de acordo com a absorbância e, assim, estimar a possibilidade de presença de diversos grupos funcionais presentes na biomassa, o que pode ser associado aos diversos componentes presentes nesta. Baseado nos valores destes picos, de forma geral, a biomassa é constituída de água (3320), ácidos (2919 e 2856) provenientes da polpa restante na estrutura celular interna,

componentes responsáveis por sabor e aroma característicos da fruta (1746), lignina (1601, 1508, 1448) e os componentes celulósicos (1313, 1221, 1145, 1096 e 1027).

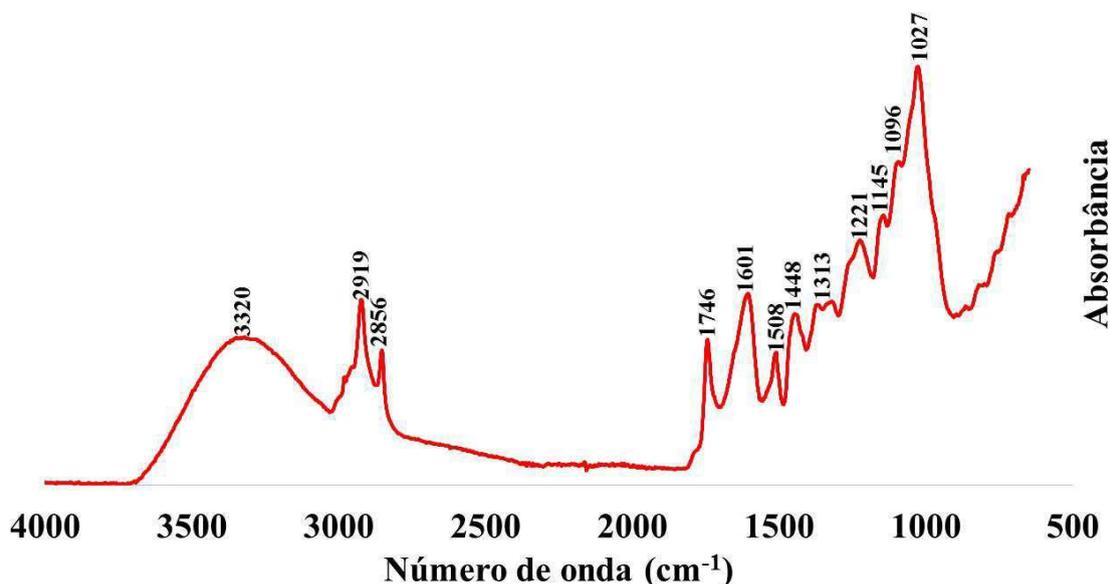


Figura 3. Espectro na região do infravermelho no pó de caroço de cajá (*S. mombin* L.).

Praticamente todas as análises de infravermelho em biomassas vegetais apresentam picos semelhantes, principalmente por conterem grandes proporções lignocelulósicas nas bandas entre 1400 e 1600 com a presença de anéis aromáticos e em 3400 ligações O-H, indicando a presença de água, conforme verificou Calixto [61] ao analisar FTIR em biomassas de feijão vagem, palha de milho e bagaço de cana-de-açúcar, com picos bastante semelhantes aos encontrados na biomassa de cajá, uma ou outra divergência de valor dá-se por conta do equipamento, presença de umidade na amostra ou no sal utilizado na prensagem e até mesmo forma e força utilizadas na prensagem da “pastilha”.

CONCLUSÃO

Ao serem verificados os resultados e comparados com a literatura, percebe-se que o caroço de *S. mombin* L. é uma importante biomassa não aproveitada para a produção de carvão ativado, principalmente por conta das características lignocelulósicas, água e cinzas compatíveis com a maioria das biomassas destinadas para tal finalidade, principalmente as madeiras. Embora possivelmente não apresentará um bom rendimento, por conta de sua baixa densidade, além de possuir naturalmente poucos poros. Espera-se que, com os

tratamentos adequados de ativação e carbonização entre 300 °C e 700 °C, possa ter estas características melhoradas.

As análises térmicas MEV e FTIR evidenciaram semelhanças a diversas outras biomassas, com alguns componentes se degradando em temperaturas superiores a 100 °C, sendo a celulose e seus componentes em temperaturas superiores a 300 °C, com finalização da carbonização ocorrendo sempre acima de 400 °C. Apresenta como constituintes gerais água, ácidos responsáveis por sabor e aroma e componentes lignocelulósicos, assim como em outras biomassas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Farinas CS, Lemo V, Rodríguez-Zúñiga UF, Neto VB, Couri S. Avaliação de diferentes resíduos agroindustriais como substratos para a produção de celulasas por fermentação semi-sólida. Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. 2008.
2. Castro AM, Pereira Jr N. Produção, propriedades e aplicação de celulasas na hidrólise de resíduos agroindustriais. Química Nova. 2010;33(1):181-188.
3. Menezes JDS, Druzian JI, Padilha FF, Souza RR. Produção biotecnológica de goma xantana em alguns resíduos agroindustriais, caracterização e aplicações. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental. 2012;8(8):1761-1776.
4. Almeida JCS. Resíduos agroindustriais de frutas na alimentação de ovinos de corte. 2013. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Zootecnia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina. 2013.
5. Honorato AC, Machado JM, Celante G, Borges WG, Dragunski DC, Caetano J. Biosorption of methylene blue using agro-industrial residues. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. 2015;19(7):705-710.
6. Nurchi VM, Villaescusa I. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. Coordination Chemistry Reviews. 2008;252:1178-1188.
7. Sud D, Mahajan G, Kaur MP. Agricultural waste material as potencial adsorbents for sequestering heavy metal from aqueous solutions – A review. Bioresource Technology. 2008;99:6017 – 6027.

8. Bohli T, Ouederni A, Fiol N, Villaescusa I. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. *Comptes Rendus Chimie*. 2015;18(1):88-99.
9. Ghaedi M, Mazaheri H, Khodadoust S, Hajati S, Purkait MK. Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb²⁺ ions by walnut wood activated carbon. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015;135:479-490.
10. Martins AC, Pezoti O, Cazetta AL, Bedin KC, Yamazaki DA, Bandoch GF, Asefa T, Visentainer JV, Almeida VC. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*. 2015;260:291-299.
11. Sousa DA, Oliveira E, Costa Nogueira M, Espósito BP. Development of a heavy metal sorption system through the P S functionalization of coconut (*Cocos nucifera*) fibers. *Bioresource technology*. 2010;101(1):138-143.
12. Sun L, Wan S, Luo W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource Technology*. 2013;140:406-413.
13. Huang PH, Cheng HH, Lin SH. Adsorption of Carbon Dioxide onto Activated Carbon Prepared from Coconut Shells. *Journal of Chemistry*. 2015; ID106590:10p.
14. Saygılı HN, Güzel F, Önal Y. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*. 2015;93:84-93.
15. Flora do Brasil, 2020 em construção. Anacardiaceae. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Available in: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB4404>>. Access on: March 5, 2016.
16. Soares EB, Gomes RLF, Carneiro JGM, Nascimento FN, Silva ICV, Costa JCL. Caracterização física e química de frutos de cajazeira. *Revista Brasileira de Fruticultura*. 2006;28:518-519.
17. Silveira Pinto W, Dantas ACVL, Fonseca AAO, Silva Ledo CA, Jesus SC, Calafange PLP, Andrade EM. Caracterização física, físico-química e química de frutos de genótipos de cajazeiras. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. 2003;38(9):1059-1066.

18. Oliveira GS, Costa JMC, Afonso Marcos RA. Caracterização e comportamento higroscópico do pó da polpa de cajá liofilizada. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 2014;18(10):1059-1064.
19. Sales A, Waughon TGM. Influência do processamento no teor de compostos bioativos em frutos de murici e cajá. *Agrarian*. 2012;6(19):7-15.
20. Silva GA, Brito NJN, Santos ECG, Lópes JA, Almeida MG. Gênero Spondias: aspectos botânicos, composição química e potencial farmacológico. *Journal of Biology & Pharmacy and Agricultural Management*. 2014;10(1).
21. Oliveira T, Borges JF, Monteiro KA, Brito MJP, Veloso C, Silva TB. Adsorção de albumina do soro bovino (BSA) em carvão ativado obtido a partir do caroço do cajá. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*. 2015;2:1253-1258.
22. Fiuza RA, de Jesus Neto RM, Correia LB, Andrade HMC. Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO₂ adsorption. *Journal of environmental management*. 2015;161:198-205.
23. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR NM248: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT. 2003:6p.
24. Mohsenin NN. *Physical properties of plant and animal materials*. New York: Gordon and Breach Publishers. 1986.
25. Lutz, Instituto Adolfo. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. São Paulo: ANVISA. 2008.
26. TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T264 om-88: preparation of wood for chemical analysis. Atlanta: Tappi Technology Park. 1996.
27. TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T211 om-02: ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. Atlanta: Tappi Technology Park. 2007.
28. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 8112: Carvão Vegetal - Análise Imediata. ABNT. 1986:5p.
29. TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T204 cm-97: solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: Tappi Technology Park. 2007.

30. Goldschmidt O. Ultraviolet Spectra Lignin: occurrence, formation, structure and reactions. In: Sarkanen KV, Ludwig CH. (Eds.). New York: Wiley Interscience. 1971:241-266.
31. TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T222 om-02: acid-insoluble lignin in wood and pulp. Atlanta: Tappi Technology Park. 2006.
32. TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T17 m-55: cellulose in wood. Atlanta: Tappi Technology Park. 1955.
33. TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T9 m-54: holocellulose in wood. Atlanta: Tappi Technology Park. 1998.
34. Lacerda RS. Caracterização química, bioquímica e físico-química da torta de mamona para seu aproveitamento na produção de material biodegradável e na alimentação animal. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2013.
35. Nobre JRC, Castro JP, Bianchi ML, Borges WMDS, Trugilho PF, Moulin JC, Napol A. Caracterização do carvão ativado produzido a partir de serragens de maçaranduba. *Scientia Forestalis*. 2015;43(107):693-702.
36. Friederichs G, Brand MA, de Carvalho AF, Küster LC. Qualidade da madeira e do carvão vegetal de bracinga (*Mimosa scabrella* Benth.). *Brazilian Journal of Wood Science*. 2015;6(2).
37. Neves TA, Protássio TP, Couto AM, Trugilho PF, Silva VC, Vieira CMM. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais, visando à produção de carvão vegetal. *Pesquisa Florestal Brasileira*. 2011;31(68):319-330.
38. Moura Neto LGD, Rocha ÉMDFF, Afonso MRA, Rodrigues S, Costa J. Physicochemical and sensory evaluation of yellow mombin (*Spondias mombin* L.) atomized powder. *Revista Caatinga*. 2015;28(4):244-252.
39. Macêdo A, Santos R, Langbhen R, Silva R, Silva A, dos Santos HTL, Lauer T, Ferreira CA, Pantoja LA, Santos AS. Avaliação do potencial de coprodutos da cadeia do biodiesel para produção de etanol. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*. 2015;1(2):1002-1009.
40. Orsini RR. Estudo do aproveitamento do resíduo da lavoura cafeeira como fonte de biomassa na produção de hidrogênio. 2012. 142 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 2012.

41. Salas-Enrriquez BG, Torres-Huerta AM, Conde-Barajas E, Domínguez-Crespo MA, Díaz-García L, Negrete MDLLX. Activated carbon production from the *Guadua amplexifolia* using a combination of physical and chemical activation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016;124(3):1383-1398.
42. Yu Y, Fu X, Yu L, Liu R, Cai J. Combustion kinetics of pine sawdust biochar. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016;124(3):1641-1649.
43. Borges WMS, Arantes ACC, Bianchi ML, de Resende EC, Boari PV, Guerreiro MC, Perígolo DM. Carvão Ativado de Resíduo de Madeira de Candeia: Produção, Caracterização e Avaliação do Potencial Adsorptivo. *Revista Virtual de Química*. 2015;7(6):1952-1967.
44. Brito MJP, Borges MV, Alves MF, Alves AN, Santos MPF, de Jesus FWA. Síntese de carvão ativado a partir do caroço do umbu e sua aplicação na adsorção de corantes orgânicos. *Caderno de Ciências Agrárias*. 2015;7(2):56-61.
45. Mckendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*. 2002;83(1):37-46.
46. Sturion JA, Pereira JCD, Chemin MS. Qualidade da madeira de *Eucalyptus viminalis* para fins energéticos em função do espaçamento e idade de corte. *Boletim de Pesquisa Florestal*. 1988;(16):55-59.
47. Labegalini A. Obtenção de biochar a partir da pirólise rápida da torta de pinhão manso: uso como adsorvente e suporte. 2013. 116 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2013.
48. Ferreira KAC, de Mendoza ZMH, Ribeiro ES, Batista BMF, da Silva JC. Análise dos compostos acidentais na madeira de *Tectona grandis* LF. *Biodiversidade*. 2015;14(1).
49. Moutinho VHP, Rocha JJMD, Amaral EPD, Santana LGDM, Águiar OJRD. Chemical and Energetic Properties of Amazonian Woods of the Second Cutting Cycle. *Floresta e Ambiente*. 2016;23(3): 443-449.
50. Marengo RA, Lopes NF. Fisiologia vegetal: fotossíntese, respiração, relações hídricas e nutrição mineral. Editora UFV. 2009.
51. Lapiere C, Pollet B, Ralet MC, Saulnier L. The phenolic fraction of maize bran: evidence for lignin-heteroxylan association. *Phytochemistry*. 2001;57(5):765-772.
52. Heitner C, Dimmel D, Schmidt J (Ed.). Lignin and lignans: advances in chemistry. CRC press. 2016:683p.

53. Ogata BH. Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz. 2013.
54. Oyedun AO, Gebreegziabher T, Hui CW. Mechanism and modelling of bamboo pyrolysis. *Fuel Process Technol.* 2013;106:595–604.
55. Yi Q, Qi F, Cheng G, Zhang Y, Xiao B, Hu Z, Shiming L, Haiyan C, Xu S. Thermogravimetric analysis of co-combustion of biomass and biochar. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2013;112(3):1475-1479.
56. Chang YM, Tsai WT, Li MH, Chang SH. Preparation and characterization of porous carbon material from post-extracted algal residue by a thermogravimetric system. *Algal Research.* 2015;9:8-13.
57. Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng Ch. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel.* 2007;86:1781–8.
58. Das O, Sarmah AK, Bhattacharyya D. A novel approach in organic waste utilization through biochar addition in wood/polypropylene composites. *Waste Management.* 2015;38:132-140.
59. Linhares FA, Marcílio NR, Melo PJ. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. *Scientia cum Industria.* 2016; 4(2), 74-79.
60. Almeida ARD, Passig FH, Pagioro TA, Nascimento PTHD, Carvalho KQD. Microcystin-LR removal from *Microcystis aeruginosa* using in natura sugarcane bagasse and activated carbon. *Revista Ambiente & Água.* 2016;11(1):188-197.
61. Calixto GQ. Caracterização energética e avaliação dos produtos da pirólise rápida de resíduos agrícolas regionais. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2016.

ARTIGO III - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE CAROÇO DE CAJÁ (*Spondias mombin* L.)

RESUMO

Cajá (*Spondias mombin* L.) é uma árvore nativa das Américas tropicais, encontrada em praticamente todo o Brasil. Suas frutas são drupas de sabor exótico que agrada a um grande público consumidor. Seu processamento gera grandes quantidades de resíduos e uma maneira de reutilizá-los é através da transformação em carvão ativado. Com base neste contexto, este estudo teve como objetivos produzir e caracterizar carvões ativados fabricados a partir de biomassa de cajá (*Spondias mombin* L.). O experimento foi realizado em arranjo fatorial 2^3 completo, em composição central com três repetições do ponto central. Eles foram caracterizados: rendimento de carbonização, lavagem e teor de cinzas; densidade real e aparente; pH de carga zero; grupos ácidos e básicos de Boehm; área de superfície BET, área de superfície de Langmuir, área de superfície externa e área de microporo; volume de microporos; tamanho de microporo; adsorção de nitrogênio, espectroscopia de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. No final do estudo, a interação entre fatores não foi significativa para a maioria das variáveis, sendo significativa apenas as variáveis rendimento de carbonização ($P < 0,01$), lavagem ($P < 0,05$) e cinzas ($P < 0,01$), apenas para a variável temperatura. Os carvões ativados tiveram um rendimento de carbonização que variou de 34,11 % para o carvão 4 a 68,63 % para o carvão 6, densidade aparente e real entre 0,16 g.cm³ a 0,18 g.cm³ e 0,19 g.cm³ a 0,23 g.cm³, pH de carga zero, média de 6,88, com predominância de grupos ácidos de Boehm, sendo GLactônicos > GFenólicos > GCarboxílicos. Os carbonos ativados apresentaram alta área superficial BET, que variaram de 740,72 m².g⁻¹ no carvão 3 a 1037,57 m².g⁻¹, para o carvão 4, sendo classificados como mesoporos por ter tamanho médio de partícula de 68,16 Å. Os carvões 4 e 10 adsorveram as maiores quantidades de nitrogênio (380,59 cm³.g⁻¹ e 379 cm³.g⁻¹). O processo de ativação com ZnCl₂ e a carbonização mudaram completamente a estrutura da biomassa do cajá, com a formação e homogeneização de poros.

Palavras-chave: Biomassa vegetal. Resíduo. Ativação química. Adsorção de nitrogênio. Área superficial.

ABSTRACT

Mombim (*Spondias mombin* L.) is a native tree of the tropical Americas found in practically the whole Brazil. Its fruits are drupe of exotic taste that pleases a large consumer public. Its processing generates large amounts of waste and one way to reuse it is through the transformation into activated carbon. Based on this context, this study had as objectives to produce and characterize activated carbons from cashew. An experimental design performed in 2^3 central composition with three repetitions of the central point. They went characterized: yield of carbonization, washing and ash content (%); actual and apparent density (g.cm³); zero charge pH; Boehm acidic and basic groups, (mEq.g⁻¹); BET surface area, Langmuir surface area, external surface area and micropore area (m².g⁻¹); volume of micropores (cm³.g⁻¹); micropore size (Å); X-ray spectroscopy by energy dispersion and scanning electron microscopy micrographs. At the end of the study, the interaction of factors was not significant.

Activated carbons had an average yield of over 50%, low density, medium zero load pH of 6.88, with predominance of Boehm acidic groups. Activated carbons presented high surface area, classified as mesopore.

Keywords: vegetable biomass; waste; chemical activation; nitrogen adsorption; surface area.

INTRODUÇÃO

O cajá (*Spondias mombin* L.) é uma árvore que chega a aproximadamente 30 m de altura, pertencente à família *Anacardiaceae*, nativa das Américas tropicais, sendo encontrado em praticamente todo o Brasil, com exceção da região Sul^{1,2}. Suas frutas são drupas ovoides com mesocarpo pouco carnoso e de cor amarelo alaranjado quando maduro, com casca fina e lisa³. Grande parte de sua produção é obtida a partir de sistemas extrativistas que, juntamente com os fatores climáticos, dificultam as estimativas atualizadas de produção e se concentra principalmente na região Nordeste do Brasil, com destaque para os Estados da Paraíba, Ceará e Bahia⁴.

Entretanto, é estimado informalmente nestes Estados safra de mais de 2 milhões de toneladas por ano, em uma área de mais de 300 mil hectares, com produção concentrada de janeiro a julho, variando com a região, mas nem toda produção é coletada, por conta da dificuldade de acesso pela altura e locais de ocorrência, não sendo totalmente comercializada^{5,6}. Além de ser apreciada pelas características de aroma e sabor, também vêm atraído interesse comercial devido à qualidade nutricional⁷, principalmente com a descoberta de diversas substâncias consideradas bioativas⁸, que enriquecem a alimentação humana. É consumida tanto na forma *in natura*, como transformada em sucos, doces, geleias, compotas, sorvetes e outros derivados, fazendo com que sejam geradas grandes quantidades de resíduos, basicamente constituído de caroços e bagaços⁹⁻¹¹.

Com esta quantidade estimada de produção e vocação para expansão, podemos calcular que são geradas aproximadamente 200 mil toneladas de resíduos, constituídos basicamente de caroços, que são naturalmente depositados no meio ambiente, não servindo para a alimentação animal, devido aos teores dos componentes lignocelulósicos, ficando acumulados até se degradarem naturalmente. Uma solução para este problema é a transformação deste resíduo em carvão ativado, conforme alguns estudos^{12,13}.

O carvão ativado feito a partir de resíduos de biomassas vegetais, como a do cajá (*S. mombin* L.), é de baixo custo de obtenção e com processos tecnológicos adequados podem

alcançar índices eficientes de adsorção, sendo extremamente interessante para o meio ambiente¹⁴⁻¹⁶. O carvão ativo produzido com estas biomassas é um material predominantemente de carbono, com porosidades desenvolvidas de tamanhos variados, o que possibilita uma grande área superficial com alta capacidade de agregar substâncias em diferentes estados físicos no seu interior, sendo um importante clarificador, desodorizador e purificador de líquidos e gases^{17,18}. Ele é obtido através da carbonização controlada destes materiais em variadas temperaturas, sendo ativado antes ou depois desta carbonização, sendo ativado química ou fisicamente, podendo ser encontrado nas formas de pó ou granulado, e utilizados em processos nos quais se deseja separar, remover ou purificar substâncias de fluidos ou gases, principalmente nas indústrias alimentícias, bebidas, farmacêuticas, químicas e tratamento de ar e água¹⁹⁻²⁴.

Baseado neste contexto, este estudo teve como objetivos padronizar uma metodologia para produção de carvões ativados obtidos a partir de caroço de cajá (*Spondias mombin* L. – Anacardiaceae), fornecendo detalhes metodológicos da caracterização, facilitando a reprodução e comparação de estudos futuros, além de verificar quais os fatores que influenciam na qualidade final destes carvões ativados.

PARTE EXPERIMENTAL

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os caroços de cajá (*S. mombin* L.) foram adquiridos em uma fábrica de polpas de frutas na cidade de Esperança – PB, a aproximadamente 26 km de Campina Grande – PB. Eles foram levados para o Laboratório de Química de Biomassa, da Universidade Federal de Campina Grande, onde foram lavados para a retirada de restos de polpa e casca. Após isso, foram secos em estufas por 48h a 85 °C para a retirada da umidade restante, evitando ações fermentativas de microrganismos.

Os caroços foram triturados em um moinho tipo martelo, sendo a biomassa do cajá (BC) resultante peneirada através de um agitador de peneiras redondas Pavitest, sendo utilizada a parte que passou na peneira de 0,055 mm e ficou retido na peneira de 0,007 mm.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Antes de iniciar a ativação e carbonização da BC, foi realizado um planejamento experimental estatístico utilizando o *software* Statística[®] 7.0 para definir a quantidade de

carvões a serem produzidos e qual o delineamento utilizado. Optou-se por executar uma composição central $2^3 + 3$ repetições do ponto central, sendo os fatores dois níveis de tempo de ativação química com cloreto de zinco ($ZnCl_2$) a 15 %, por 12 h e 24h, dois níveis de temperaturas de carbonização, sendo 400 °C e 700 °C, e dois níveis para tempos de carbonização, com 60min e 180min, com os respectivos pontos centrais, totalizando 11 tratamentos para as variáveis de resposta, conforme a matriz na Tabela 1.

Tabela 1. Matriz experimental utilizada para a fabricação dos carvões ativados a partir de biomassa de caroço de cajá (*S. mombin* L.)

Tratamentos	Tempo de Ativação (horas)	Temperatura (°C)	Tempo de carbonização (minutos)
CA1	12,00	400,00	60,00
CA2	12,00	400,00	180,00
CA3	12,00	700,00	60,00
CA4	12,00	700,00	180,00
CA5	24,00	400,00	60,00
CA6	24,00	400,00	180,00
CA7	24,00	700,00	60,00
CA8	24,00	700,00	180,00
CA9	18,00	550,00	120,00
CA10	18,00	550,00	120,00
CA11	18,00	550,00	120,00

ATIVACÃO

Seguindo o planejamento experimental, foi realizada a ativação química diretamente na biomassa, com relação de 1:16 (biomassa: $ZnCl_2$), onde em um recipiente de vidro de 2,4 L, foram pesados 125 g de BC e adicionados 2,0 L de cloreto de zinco ($ZnCl_2$) a 15 %, deixando cada tratamento em repouso, de acordo com o planejamento. Foi utilizada essa alta proporção de solução de $ZnCl_2$, por conta da baixa densidade da BC.

Passados os respectivos tempos de cada tratamento, todo o conteúdo líquido do recipiente foi drenado e toda a biomassa com o ativador foi colocada em uma bandeja de aço inox e levada a estufa de secagem por 24 h.

CARBONIZAÇÃO E LAVAGEM

Uma massa conhecida de BC com ativador, seca, foi colocada em um reator cilíndrico de aço inoxidável de volume de 2,55 L, resistente à corrosão por reagentes químicos e levados ao forno mufla nas temperaturas e tempos de carbonização pré-estabelecidos. Após

os respectivos tempos e temperaturas de carbonização os carvões ativados (CA) frios foram pesados e depois lavados com água destilada, até o pH ficar próximo do da água de lavagem, para a retirada de resíduos da solução de $ZnCl_2$ e filtradas a vácuo com papel filtro, até os estes entrarem em equilíbrio com o pH da água utilizada. Depois foram colocados na estufa por 48h a 100 °C, pesados e acondicionados em recipientes de vidro.

CARACTERIZAÇÃO

Os CA obtidos foram caracterizados quanto: ao rendimentos de carbonização e lavagem; teor de cinzas (TAPPI T211 om-02, 2007); densidade real e aparente (MOHSENIN, 1986); pH de carga zero (DEOLIN *et al.*, 2013) ; grupos ácidos e básicos de Boehm (BOEHM, 1994; MEDEIROS, 2008; GUIMARÃES, 2008); área superficial BET, área superficial de Langmuir, área superficial externa, área de microporos, volume de microporos, tamanho de microporos e adsorção de nitrogênio (Accelerated Surface Area and Porosimetry System – ASAP™ 2020 da Micromeritics®); espectroscopia de raios X por dispersão de energia – EDX (EDX™ 720/800 HS da Shimadzu®) e micrografias em microscópio eletrônico de varredura – MEV (VEGA3™ LMU da TESCAN®).

A variável EDX, que é a quantificação do conteúdo mineral dentro do teor de cinzas, e o MEV, que são micrografias, foram apresentados em tabelas e figuras e não participaram dos testes estatísticos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a construção e interpretação da ANOVA e do teste F, nas Tabelas 2 e S1 e S2 (Material Suplementar), observa-se que, mesmo sendo um estudo fatorial, em que o foco principal é verificar se há interação entre os fatores, influenciando nas variáveis, neste estudo as interações entre os fatores não apresentaram diferenças significativas para a maioria das variáveis, havendo diferença significativa apenas para rendimento de carbonização, rendimento de lavagem e cinzas, fatores que dependem diretamente da temperatura.

Tabela 2. ANOVA para as variáveis: rendimento de carbonização (RC em %), rendimento de lavagem (RL em %), cinzas (CIN em %), densidade aparente (DA em $g.mL^{-1}$), densidade real (DR em $g.mL^{-1}$)

F.V.	G.L.	RC	RL	CIN	DA	DR
		F				
1 – TEA	1	0,35 ^{ns}	0,00 ^{ns}	7,03 ^{ns}	1,47 ^{ns}	0,13 ^{ns}

2 – TMC	1	76,02**	31,43*	83,59**	0,17 ^{ns}	0,00 ^{ns}
3 – TCA	1	0,09 ^{ns}	0,00 ^{ns}	0,36 ^{ns}	0,17 ^{ns}	0,13 ^{ns}
1x2	1	0,00 ^{ns}	0,29 ^{ns}	0,95 ^{ns}	0,17 ^{ns}	0,13 ^{ns}
1x3	1	0,63 ^{ns}	0,36 ^{ns}	2,10 ^{ns}	0,17 ^{ns}	0,00 ^{ns}
2x3	1	0,00 ^{ns}	0,05 ^{ns}	2,03 ^{ns}	0,17 ^{ns}	0,13 ^{ns}
1x2x3	1	0,05 ^{ns}	0,18 ^{ns}	1,19 ^{ns}	0,17 ^{ns}	0,00 ^{ns}
Resíduo	3					
Total	10					

F.V. – Fontes de Variação; G.L. – Grau de liberdade; 1 – TEA= Tempo de ativação; 2 – TMC= Temperatura de carbonização; 3 – TCA= Tempo de Carbonização;

^{ns} Não significativo (P > 0,05);

*Significativo ao nível de 5% de probabilidade (P < 0,05);

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade (P < 0,01).

Pode-se verificar que, para estas variáveis, as temperaturas utilizadas – 400 °C, 550 °C e 700 °C – alteraram os rendimentos e conseqüentemente o teor de cinza, pois quando ocorre um aumento da temperatura (fator 2) e do tempo de carbonização (fator 3), ocorre uma degradação dos componentes existentes na biomassa, transformando-os em cinzas e por conseqüência têm-se menores rendimentos de carbonização e maiores teores de cinzas, características que não são interessantes para a transformação de biomassas vegetais em carvão ativado, pois o ideal é que se tenha altos rendimentos e moderado teor de cinzas, para que se viabilize economicamente a transformação, ficando apenas os chamados esqueletos de carbono, que são os responsáveis pela estrutura porosa e conseqüentemente taxas de adsorção.

Como observado, não houve diferença significativa entre as demais variáveis, através do teste F, para os três fatores estudados (1) tempo de ativação; 2) temperatura de carbonização; e 3) tempo de carbonização, independente da temperatura e do tempo de carbonização, dentro da faixa escolhida neste trabalho, ou seja, os fatores e a interação entre eles não produziram, de forma significativa, diferença nas propriedades, ao compararmos todos os carvões.

Os autores classificam como um importante resultado, pois se compararmos todos os CA deste estudo, com foco em produzi-los em escalas maiores, pode-se escolher o C1, que foi ativado por 12h e carbonizado a 400 °C por 60bmin, pois demandou menos tempo de ativação e carbonização, como menores temperaturas, ao invés de escolhermos o C8, que ativou por 24h e carbonizou a uma temperatura de 700 °C por 180 min. Este resultado abre precedente para outros estudos com o mesmo material, seja com diferentes concentrações do ativante, com tempos menores na ativação, temperaturas mais elevadas e tempos de carbonização também diferentes, para o processo de transformação desta biomassa de caroços de cajá (*S. mombin* L.).

RENDIMENTO DE CARBONIZAÇÃO, RENDIMENTO DE LAVAGEM, CINZAS, DENSIDADE APARENTE E DENSIDADE REAL

Conforme pode-se observar na Tabela 2, pelo valor do teste F, as variáveis rendimento de carbonização, rendimento de lavagem e cinzas apresentaram diferenças significativas em relação à temperatura e as médias destas variáveis podem ser visualizadas na Tabela 3, onde estão também apresentadas as médias das outras variáveis, com suas respectivas médias gerais, erro padrão e coeficiente de variação.

Tabela 3. Médias, erro padrão e coeficiente de variação (C.V.) para as variáveis: rendimento de carbonização (RC), rendimento de lavagem (RL), cinzas (CIN), densidade aparente (DA), densidade real (DR)

Carvão	RC	RL	CIN	DA	DR
		%		g mL ⁻¹	
CA1	68,15	38,21	9,83	0,18	0,20
CA2	64,87	37,81	10,21	0,18	0,20
CA3	38,26	65,11	20,06	0,18	0,20
CA4	34,11	70,86	16,37	0,17	0,19
CA5	67,85	41,30	8,18	0,17	0,19
CA6	68,63	39,15	9,14	0,17	0,19
CA7	37,13	67,08	15,07	0,17	0,20
CA8	39,85	62,89	15,49	0,17	0,19
CA9	56,27	48,44	11,54	0,17	0,20
CA10	60,77	40,48	14,22	0,16	0,19
CA11	54,17	51,21	13,59	0,18	0,23
Média±desvio padrão	53,64±13,15	51,14±12,37	13,06±3,63	0,17±0,01	0,20±0,01
C.V. (%)	24,51	24,18	27,79	3,74	5,89

Estes dados comportaram-se dentro dos testes estatísticos de normalidade e variaram de muito baixo, para o coeficiente de variação (C.V.) da densidade aparente (3,74 %), a médio, para variável cinzas (27,79 %), evidenciando que os dados apresentam homogeneidade, o que corrobora com os baixos valores do erro padrão para cada variável.

A Figura 1 demonstra a superfície plana da variável rendimento de carbonização em relação à temperatura (2) e ao tempo de carbonização (3), com um erro residual de 23,7395, tendo o coeficiente de determinação $R^2 = 0,9625$.

Estes valores e figuras indicam uma alta dependência da variável rendimento de carbonização em relação ao fator temperatura (2), comprovada pela significância do teste F ($P < 0,01$), pelo valor do R^2 e pelo gráfico de Pareto, em que o efeito estimado foi de -87,19 %, onde, com o aumento do tempo de carbonização (3) e principalmente da temperatura (2), temos

um decréscimo no rendimento de carbonização, o que é explicado pela exposição da biomassa a estes dois fatores, carbonizando mais materiais e transformando principalmente as estruturas em cinzas. Os carvões C3, C4, C7 e C8 apresentam menores valores de RC, por conta de terem sido carbonizados à temperatura de 700 °C, e os carvões C1, C2, C5 e C6 rendimentos maiores, por terem sido carbonizados a 400 °C.

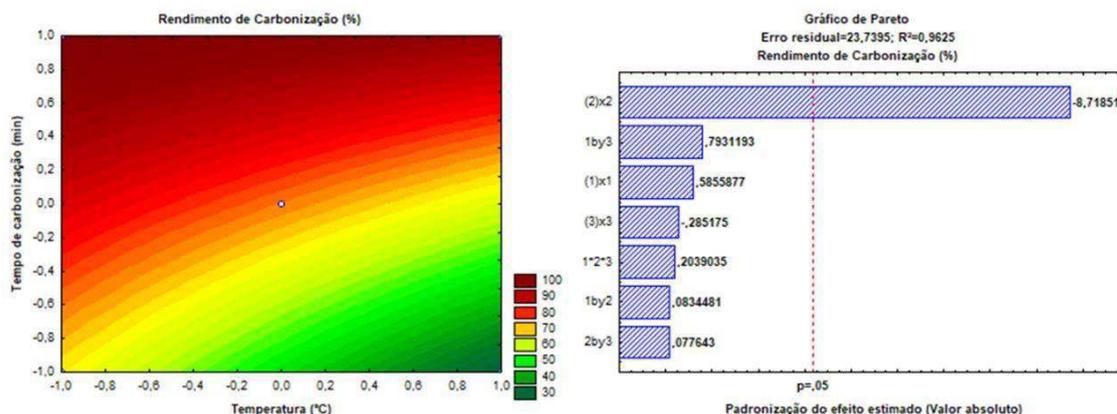


Figura 1. Superfície plana e o Gráfico de Pareto da variável RC em relação a temperatura (2) e o tempo de carbonização (3).

É sempre importante, ao estudarmos a transformação de biomassas vegetais em carvão ativado, conhecermos o rendimento de carbonização, essa informação ajuda bastante no planejamento dos processos. Em estudo realizado com diferentes biomassas vegetais na cidade do Cairo, Egito,³⁰ os pesquisadores mencionaram valores de rendimento de carbonização de 54,44% para amêndoas de tâmaras carbonizados a 700 °C por 150min, 91,90 % para o mesmo material carbonizado a 400 °C por 90min, e rendimento de carbonização para galhos de pessegueiros de 65,32 %, carbonizados a 700 °C por 120min e 82,60 % para temperatura de 600 °C por 150min.

Fica evidente que o rendimento de carbonização diminui com o aumento da temperatura (2) e do tempo de carbonização (3), e que os percentuais variam de acordo com a origem da biomassa, onde alguns autores^{30,31} afirmam que esta diferença se dá principalmente pelos componentes lignocelulósicos, carbonizados ou não.

A Figura 2 demonstra a superfície plana da variável rendimento de lavagem em relação à temperatura (2) e ao tempo de carbonização (3), com um erro residual de 47,6695, tendo o coeficiente de determinação $R^2 = 0,9150$.

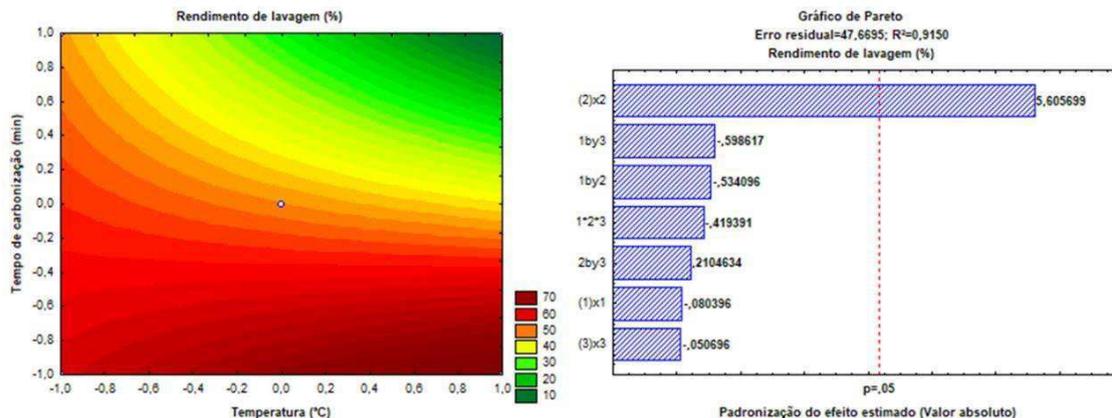


Figura 2. Superfície plana e o Gráfico de Pareto da variável RL em relação a temperatura (2) e o tempo de carbonização (3).

Estes valores e figuras indicam uma dependência mediana desta variável em relação à temperatura (2), comprovada pela significância do teste F ($P < 0,05$), pelo valor de R^2 e pelo gráfico de Pareto, onde o efeito estimado foi de 56,05 %, sendo o contrário da variável anterior, onde com a diminuição da temperatura (2) e do tempo de carbonização (3), temos um aumento no rendimento de lavagem, pois tecnicamente carbonizou pouco e quando efetua-se a lavagem, existem poucos resíduos a serem removidos pela água, ficando os carvões com as massas mais próximas aos valores iniciais da biomassa.

Ao contrário da variável anterior, os carvões C3, C4, C7 e C8 apresentam maiores valores de rendimento de lavagem, pois, conforme já mencionado, foram carbonizados à temperatura de 700 °C e possuem maior rendimento de carbonização. Eles apresentaram muitos resíduos da carbonização que são retirados na lavagem e os carvões C1, C2, C5 e C6 apresentam menores valores, por terem sido carbonizados a 400 °C, carbonizando menos em relação aos outros e consequentemente mantendo parte da massa inicial da biomassa.

Ainda em relação aos fatores que apresentaram significância, resta a variável cinzas. A Figura 3 demonstra a superfície plana desta variável em relação à temperatura (2) e ao tempo de carbonização (3), com um erro residual de 1,3129, tendo o coeficiente de determinação $R^2 = 0,9700$.

Estes valores indicam uma forte dependência desta variável em relação à temperatura (2), comprovada pela significância do teste F ($P < 0,01$), pelo valor de R^2 e pelo gráfico de Pareto, onde o efeito estimado foi de 91,42 %, confirmando ser esta variável a que mais depende do fator temperatura (2), onde, com o seu aumento, temos um aumento no teor, pois tecnicamente se carbonizou mais, gerando uma quantidade maior de cinzas. Da mesma

forma, os carvões C3, C4, C7 e C8 apresentaram maiores valores por terem sido carbonizados à temperatura de 700 °C e os carvões C1, C2, C5 e C6 menores terem sido carbonizados a 400 °C.

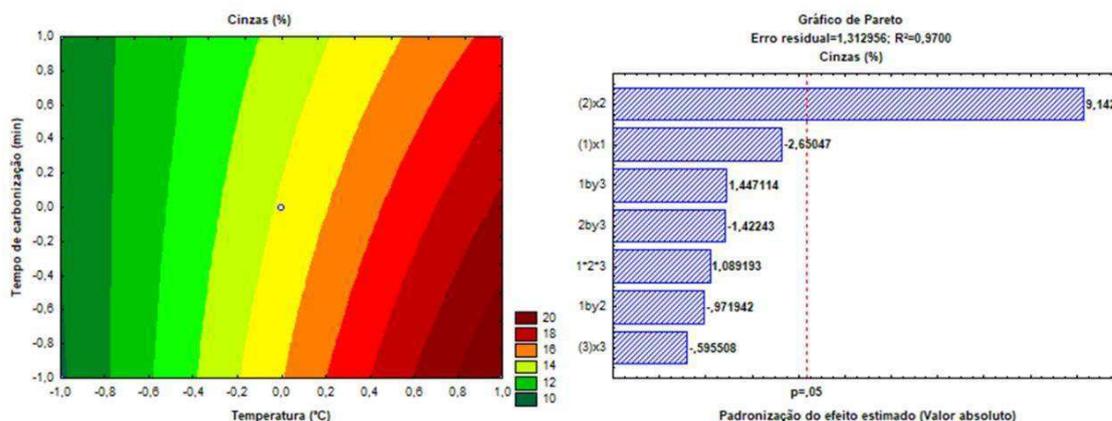


Figura 3. Superfície plana e o Gráfico de Pareto da variável CIN em relação a temperatura (2) e o tempo de carbonização (3).

O percentual de cinzas também varia de acordo com as características de origem de cada biomassa. Estudos mencionaram valores de 52,00 % para amêndoas de tâmaras, 10,00 % para galhos de pessegueiros e 3,00 % para talos de milho³⁰. Como pode ser percebido, esta característica varia, conforme a parte do vegetal, sendo galhos, caroços, amêndoas e talos. De forma geral, as biomassas são materiais poliméricos, contendo hemicelulose, celulose e principalmente ligninas, que na ativação e carbonização se decompõem e liberam, em sua maioria, elementos que não são carbono, principalmente hidrogênio, oxigênio e nitrogênio sob a forma de líquidos e gases, deixando para trás um esqueleto de carbono rígido sob a forma de camadas aromáticas^{31,32}.

Em relação às densidades aparente e real, os valores ficaram bastante próximos, apresentando todos os CA densidades média de 0,17 g.cm³ e 0,20 g.cm³, respectivamente, o que pode ser considerada uma densidade muito baixa e que ocupem um volume grande ao ser armazenados em recipientes. Segundo a The American Water Work Association, a densidade aparente ideal para carvões ativados produzidos a partir de madeiras está entre 0,22 g.cm³ e 0,30 g.cm³. Essa associação considera carvões ativados apenas os produzidos por biomassas de materiais madeireiros, turfas e betuminoso, não contendo informações sobre caroços de frutas. A falta de dados comparativos com caroços de frutas ficou evidenciada ao longo da realização e escrita desta pesquisa³³.

Estes fatores não são muito explorados nos estudos científicos por conta da ideia de fabricação em pequena escala de carvões ativados, mas também podem estar diretamente correlacionados com as taxas de adsorção, pois poucas quantidades podem ser suficientes, ou não, para um bom processo de adsorção ou, se precisarem, ser mensuradas para fazer parte como componentes de outros projetos, como, por exemplo, ser inserido em membranas porosas ou filtros.

pH DE CARGA ZERO, GRUPOS ÁCIDOS E BÁSICOS DE BOEHM

O pH de carga zero variou de 6,84 no carvão C6 a 6,93 no carvão C10, com média geral em torno de 6,88 (Figuras S1 e S2), evidenciando que todos estão com um pH próximos à neutralidade (Tabela 4). Estes dados comportaram-se dentro da normalidade estatística e variaram de muito baixo para o coeficiente de variação da variável grupos básicos de Boehm (0,37 %) a médio para variável grupos fenólicos (24,14 %), evidenciando que os dados apresentam homogeneidade, o que corrobora com os baixos valores do erro padrão para cada variável.

Tabela 4. Médias, erro padrão e coeficiente de variação (C.V.) para as variáveis: pH de carga zero (PHZ), grupos básicos de Boehm (GBB), grupos carboxílicos (GCA), grupos fenólicos (GFE), grupos lactônicos (GLA) e grupos ácidos totais de Boehm (GAT)

Carvão	PHZ	mEq g ⁻¹				
		GBB	GCA	GFE	GLA	GAT
CA1	6,88	0,06	0,09	0,06	0,11	0,26
CA2	6,85	0,08	0,10	0,10	0,09	0,29
CA3	6,88	0,10	0,11	0,12	0,10	0,33
CA4	6,88	0,09	0,10	0,13	0,09	0,32
CA5	6,86	0,07	0,10	0,08	0,07	0,25
CA6	6,84	0,06	0,09	0,07	0,05	0,21
CA7	6,89	0,09	0,11	0,11	0,08	0,30
CA8	6,86	0,09	0,11	0,10	0,10	0,31
CA9	6,91	0,10	0,11	0,13	0,09	0,33
CA10	6,93	0,10	0,11	0,13	0,10	0,34
CA11	6,88	0,09	0,12	0,14	0,10	0,36
Média±desvio padrão	6,88±0,03	0,08±0,01	0,10±0,01	0,11±0,03	0,09±0,02	0,30±0,04
C.V. (%)	0,37	17,00	8,52	24,14	18,20	14,14

Os resultados de pH de carga zero respaldam os valores dos grupos ácidos totais e grupos básicos de Boehm, pois ambos apresentaram valores muito baixos, sendo ainda assim levemente ácido com grupos ácidos totais médios de 0,30 mEq.g⁻¹, e 0,08 mEq.g⁻¹ dos grupos

básicos de Boehm, com predominância dos GFenólicos > GCarboxílicos > GLactônicos e quantidade de grupos ácidos totais, sendo 3,75 vezes superior aos grupos básicos de Boehm. Em estudo similar, realizado com ativação de galhos de videira também com solução de $ZnCl_2$ ³⁴, foram mencionados valores aproximados de 0,05 mEq.g⁻¹ para os grupos carboxílicos, 0,11 mEq.g⁻¹ para os grupos lactônicos e 0,10 mEq.g⁻¹ para os grupos fenólicos, além de 0,03 mEq.g⁻¹ para os grupos básicos de Boehm, resultados e tendências semelhantes aos encontrados neste estudo, embora a quantidade de grupos ácidos totais seja 10,62 vezes maior que os grupos básicos de Boehm, sendo o padrão GLactônicos > GFenólicos > GCarboxílicos.

Os grupos fenólicos e grupos lactônicos encontrados em carvões ativados são relativamente fracos e se dissociam em valores de pH mais altos em comparação com os grupos carboxílicos³⁴, que são considerados mais fortes. Os grupos carboxílicos, quando presentes em concentrações elevadas, melhoram o processo de adsorção, principalmente se o pH de trabalho estiver situado na faixa ácida, o que favorece a protonação desses grupos³⁵. Estudos afirmam que os principais grupos básicos de Boehm encontrados em carvões ativados são cromo e pirona³⁴.

ÁREA SUPERFICIAL BET, ÁREA SUPERFICIAL DE LANGMUIR, ÁREA SUPERFICIAL EXTERNA, ÁREA DE MICROPOROS, VOLUME DE MICROPOROS E TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA

Em relação às variáveis de áreas superficiais como a BET, Langmuir, superficial externa e microporos, além do volume de microporos e tamanho médio de partícula dos carvões ativados, podem ser visualizados na Tabela 5. Os dados estatísticos comportaram-se dentro da normalidade e variaram de baixo para o coeficiente de variação da variável área BET (10,07 %) a médio para variável volume de microporos (27,38 %), evidenciando que os dados também apresentam homogeneidade, o que corrobora com os baixos valores do erro padrão para cada variável.

Conforme já mencionado, não foram encontradas diferenças significativas entre os CA deste estudo através do teste F. Entretanto, estas características de áreas e partículas são de fundamental importância e estão intimamente relacionadas com taxas de adsorção de diversos componentes, ou seja, podem delimitar, juntamente com o pH de carga zero e grupos ácidos e básicos de Boehm, as melhores condições de adsorção e quais as potenciais aplicações destes CA.

Tabela 5. Médias, erro padrão e coeficiente de variação (C.V.) para as variáveis: área superficial BET (BET), área superficial de Langmuir (LAG), área superficial externa (ASE), área de microporos (AMI), volume de microporos (VMI) e tamanho de microporos (TMP)

Carvão	BET	LAG	ASE	AMI	VMI	TMP
	m ² .g				cm ³ .g ⁻¹	Å
CA1	885,90	1196,33	490,80	395,10	0,18	67,73
CA2	904,62	1222,02	390,49	514,13	0,23	66,33
CA3	740,72	998,07	472,98	267,73	0,12	81,00
CA4	1037,57	1396,70	449,26	588,32	0,26	57,83
CA5	909,46	1227,62	434,74	474,72	0,21	65,97
CA6	935,76	1262,80	578,40	357,37	0,16	64,12
CA7	782,46	1055,01	392,21	390,25	0,17	76,68
CA8	774,64	1045,92	392,85	381,80	0,17	77,46
CA9	925,33	1251,40	629,11	296,22	0,13	64,84
CA10	973,42	1324,67	738,22	235,20	0,10	61,64
CA11	907,22	1221,71	449,14	458,08	0,20	66,14
Média±desvio padrão	888,83±89,51	1.200,20±121,69	492,56±111,48	396,27±107,23	0,18±0,05	68,16±7,16
C.V. (%)	10,07	10,14	22,63	27,06	27,38	10,51

A área BET e Langmuir variou de 740,72 m².g⁻¹ e 998,07 m².g⁻¹ no CA3 a 1037,57 m².g⁻¹ e 1396,70 m².g⁻¹ no CA4, com média geral de 888,83 m².g⁻¹ para BET e 1200,20 m².g⁻¹ para Langmuir. Estas áreas superficiais são resultantes da aplicação de modelos matemáticos de isotermas de adsorção e dessorção de gases à pressão de equilíbrio (P/Po) que foram formuladas inicialmente por Langmuir, sendo o primeiro modelo teórico, que é conhecido como modelo de monocamada e a derivação de Brunauer, Emmet e Teller – BET, chamada de modelo de multicamadas. Vários estudos utilizam estes dois parâmetros como fundamentais para a avaliação das características de carvões ativados, pois quanto maiores os seus valores, possivelmente são maiores as taxas de adsorção, como, por exemplo, um estudo utilizando também biomassa de caroços de cajá, só que ativados com ácido nítrico, ácido fosfórico e hidróxido de potássio¹², que mencionaram área BET de 246 m².g⁻¹ para hidróxido de potássio, 392 m².g⁻¹ para ácido nítrico e 510 m².g⁻¹ para ácido fosfórico. Entretanto, em outro estudo com caule de hibisco³⁶, foram mencionados área BET que variaram de 703,20 m².g⁻¹ a 1154 m².g⁻¹. De forma geral, os valores mencionados na literatura variam³¹ de 250 m².g⁻¹ a 1500 m².g⁻¹, estando este estudo com valores numa escala de média a alta área superficial.

Juntamente com as análises acima, o equipamento realiza o teste de adsorção de nitrogênio (N₂), que pode ser visualizado na Figura 4. Este é um importante parâmetro, pois é um primeiro teste de adsorção utilizando os carvões ativados, produzidos no estudo, tendo como adsorvato o N₂. Nesta análise, os CA4 e CA10 foram os melhores, pois adsorveram 380,59 cm³.g⁻¹ e 379,00 cm³.g⁻¹, respectivamente, e os piores foram os CA3 com adsorção de 268,29 cm³.g⁻¹ e o CA7, com adsorção de 270,00 cm³.g⁻¹, tendo todos os CA uma adsorção média geral

de $274,22 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, o que pode ser considerado excelente, como em comparação com carvões ativados obtidos a partir de caroços de oliva³¹ que tiveram adsorção de nitrogênio variando de aproximadamente $75 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ a $390 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$.

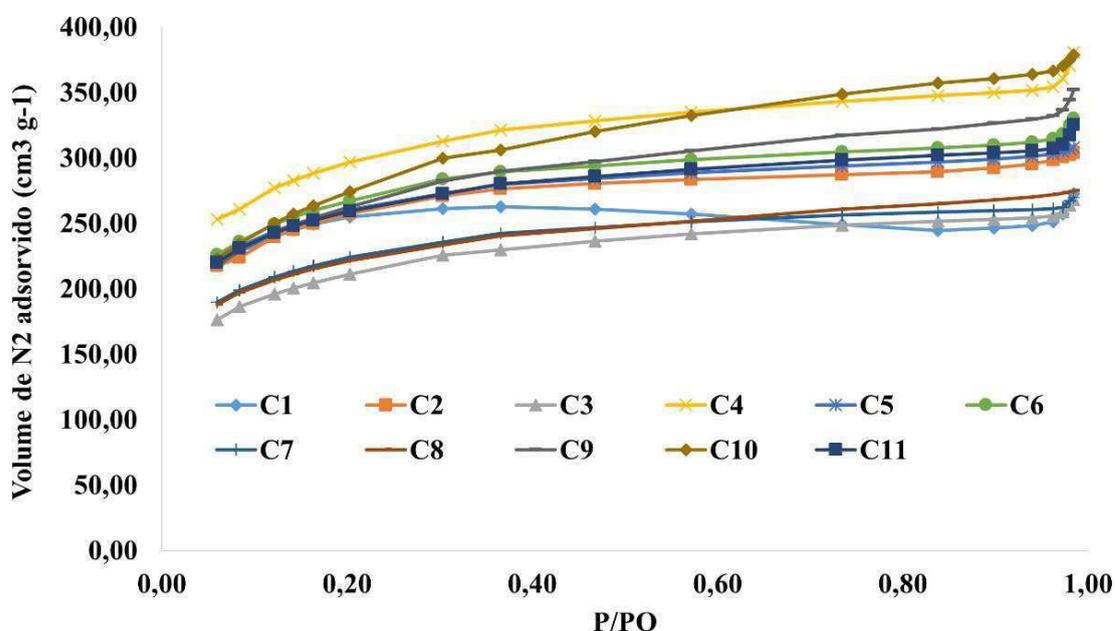


Figura 4. Curvas de adsorção de N₂ pelos 11 carvões ativados produzidos a partir de caroço de cajá (*S. mombin* L.).

Em relação à área superficial externa, que é a área superficial BET menos a área de microporos, quanto menor o valor, maior a área interna de microporos, pois são inversamente proporcionais. Neste estudo, os valores variaram de $390,49 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ no CA2 a $738,22 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ no CA10, com média de $492,56 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, e como já mencionado que são inversamente proporcionais, para a variável área de microporos, os maiores valores foram do CA2 com $514,13 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e os menores valores do CA10 com $235,20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, com média geral de $396,27 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Em outro estudo, também com biomassa de caroços de cajá, só que ativados com ácido nítrico, ácido fosfórico e hidróxido de potássio¹², mencionaram volume de microporos de $0,13 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ para hidróxido de potássio, $0,16 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ para ácido nítrico, sendo menores e próximos ao deste estudo, e $0,32 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ para ácido fosfórico, sendo muito superior.

Se fizermos uma análise de razão de área superficial interna e área de microporos, de forma geral os CA apresentarão uma razão de 55,41 % de área externa e 44,59 % de área interna, o que pode ser traduzido como um bom resultado, pois os 11 tratamentos resultantes

das interações entre os fatores: tempo de ativação (horas), temperatura (°C) e tempo de carbonização (minutos) foram suficientes para transformar a biomassa de cajá em CA, com quase 50,00 % da sua área constituída de poros.

Para as variáveis volume de microporos e tamanho médio de partículas, o CA2 apresentou o menor valor de VMI = 0,12 cm³.g⁻¹ e o maior TMP = 81,00 Å, corroborando com os dados anteriormente mencionados, em que este apresentou o melhor resultado para área superficial externa e área de microporos, evidenciando que neste carvão a sua maior área de microporos se dá pelo tamanho de suas partículas, embora com menor volume de microporos, o que acontece diferentemente com o CA10, que apresenta o maior VMI = 0,26 cm³.g⁻¹ e o menor TMP = 57,83 Å. O VMI médio geral foi de 0,18 cm³.g⁻¹ e o TMP médio foi de 68,16 Å, o que caracteriza segundo as normas da International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC, que todos os CA deste estudo estão na faixa de mesoporos, pois todos apresentaram valores dentro da faixa de 20 Å a 500 Å³⁷.

EDX

Os valores percentuais da análise de EDX podem ser verificados na Tabela 6, lembrando que estes valores estão dentro do percentual de cinzas. É possível identificar nestes valores que a presença predominante do Zn e do Cl são por conta do reagente químico utilizado na ativação, que foi o ZnCl₂ a 15 %, que mesmo ao serem carbonizados e lavados, continuaram presentes na estrutura interna dos poros. Os carvões que foram carbonizados à temperatura de 700 °C, que apresentaram maiores teores de cinzas, também apresentaram maiores teores de Zn e foram os únicos que apresentaram Ni (CA3, CA4, CA7 e CA8) e Cr (CA3 e CA4) em sua composição.

Tabela 6. Percentuais dos elementos encontrados no EDX em relação ao teor de cinzas: zinco (Zn), cloro (Cl), ferro (Fe), cálcio (Ca), fósforo (P), cromo (Cr), enxofre (S), níquel (Ni) e cobre (Cu)

Carvão	Zn	Cl	Fe	Ca	P	Cr	S	Ni	Cu
	%								
CA1	7,63	1,90	0,03	0,20	-	-	0,07	-	-
CA2	7,87	1,89	0,05	0,23	0,10	-	0,07	-	-
CA3	15,98	2,00	1,27	0,24	0,22	0,19	0,10	0,06	-
CA4	13,15	1,89	0,62	0,38	0,19	0,02	0,09	0,02	-
CA5	6,72	1,19	0,06	0,15	-	-	0,06	-	-
CA6	7,20	1,62	0,01	0,19	-	-	0,06	-	-
CA7	11,70	2,18	0,41	0,40	0,22	-	0,14	0,01	-
CA8	11,84	2,11	0,91	0,28	0,19	-	0,11	0,05	0,02

CA9	8,54	1,81	0,71	0,19	0,16	-	0,11	-	0,02
CA10	11,09	1,71	0,98	0,14	0,15	-	0,13	-	-
CA11	10,22	2,16	0,77	0,21	0,13	-	0,09	-	0,01
Média	10,175	1,861	0,530	0,236	0,125	0,019	0,094	0,013	0,004

A presença dos elementos Ca e P pode estar relacionada com a estrutura natural do material após a carbonização, afinal é uma BC de um tecido vegetal. Os elementos Fe, Cr, S, Ni e Cu possivelmente são resultantes da composição e grau de pureza do reagente utilizado com 97 % P.A. e que em seu rótulo já menciona a presença de materiais insolúveis max. 0,005 %, nitratos (NO₃) max. 0,003 %, sulfatos (SO₄) max. 0,01 %, Ferro (Fe) max. 0,001 %.

Em outros estudos foram detectadas presenças de Ca, Fe, Mn, Zn, Cu, S e outros componentes em carvões ativados obtidos de biomassa de babaçu,³⁸ e Fe e Zn³² em carvões ativados a partir de galhos de videira, evidenciando que é bastante comum a presença de diversos elementos que estão naturalmente nas cinzas e nos ativantes químicos.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Na Figura 5, pode ser visualizado um resumo de algumas micrografias obtidas através de microscópio eletrônico de varredura, em alguns dos carvões ativados, sendo uma espécie de resumo. Pode ser observada a presença de poros de diferentes tamanhos, mas que de forma geral são homogêneos, sendo as conformações estruturais, nas mais variadas formas. Isso evidencia como os três fatores deste estudo influenciam na abertura e estrutura dos microporos, o que corrobora com os dados de áreas superficiais, área de microporos e tamanho de partículas. As micrografias de todos os carvões podem ser visualizadas nas Figuras 3S, 4S, 5S e 6S (Material Suplementar).

São considerados poros, fissuras, aberturas e furos na superfície das partículas sólidas, que são formados naturalmente ou como resultado do processo de quebra, rachadura e moagem durante o processo de transformação da biomassa em carvão ativado³⁵. A estrutura dos poros e a área superficial são as características mais básicas para a caracterização de carvões ativados³⁹.

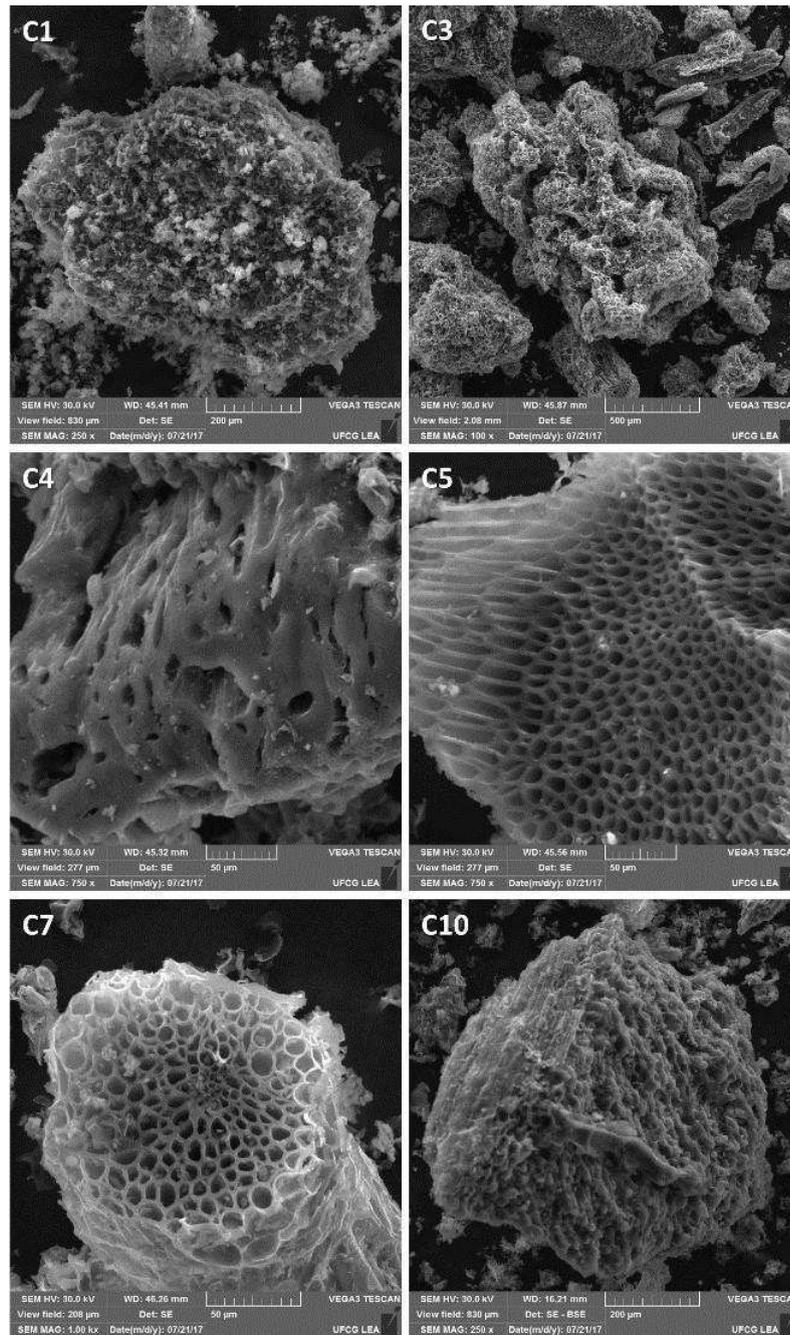


Figura 5. Resumo das micrografias dos carvões ativados C1, C3, C4, C5, C7 e C10 em diferentes ampliações.

CONCLUSÃO

Foi desenvolvida uma metodologia para a fabricação de CA utilizando caroço de *S. mombin* L., onde a interação dos fatores, tempo de ativação, temperatura e tempo de

carbonização não apresentou significância, sendo que a temperatura influenciou apenas nos rendimentos de carbonização, lavagem e cinzas.

Foi realizada uma ampla caracterização dos CA, que apresentaram um rendimento médio acima de 50 %, baixa densidade, pH de carga zero médio de 6,88, com leve predominância dos grupamentos ácidos de Boehm. Os CA apresentaram elevada área superficial, com área de microporos média, com distribuição homogênea, sendo caracterizado como mesoporo. Os CA4 e CA10 foram superiores aos demais na adsorção de N₂.

Como recomendação de fabricação de CA nestas mesmas condições, seria recomendado o CA1, pois teve o menor tempo de ativação (12 h), menor gasto de energia na carbonização (400 °C por 60 min) e estatisticamente não diferenciando dos demais.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabelas 1S e 2S: Análise de variância – ANOVA e teste F das variáveis estudadas.

Figura 1S e 2S: Gráficos do pH de carga zero dos 11 CA.

Figura 3S, 4S, 5S e 6S: Imagens das micrografias do MEV dos 11 CA.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer aos técnicos da Universidade Federal de Campina Grande, J. Caiçara, J. Lopes, Rebeca, R. Duarte, P. de Almeida, Beto e ao professor Dr. H. Lisboa, pela ajuda nas etapas de realização deste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lorenzi, H.; Bacher, L.; Lacerda, M. E Sartori, S.; *Frutas brasileiras e exóticas cultivadas (de consumo in natura)*: Instituto Plantarum: São Paulo, **2006**.
2. Flora do Brasil. <http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB4404>, acessada em Março **2017**.
3. Silvino, R. C. A. S.; Silva, G. C. T.; Santos, O. V.; *Revista Desafios* **2017**, 4, 3.
4. Ferreira, G. F.; Lemos, E. E. P.; Souza, F. X.; Lourenço, I. P.; Lederman, I. E.; Bezerra, J. E. F.; Júnior, J. F. S.; Barros, L. M.; Rufino, M. S. M.; Oliveira, M. E. B.; Mendonça,

- R. M. N.; Alves, R. E.; Araújo, R. R.; Silva, S. M.; Souza, A. B.; Em *Frutíferas*. eds.; Sampaio V. S. B.: Associação Plantas do Nordeste: Recife, **2005**.
5. Santos, E. O.; Ferraz, Z. M. L.; *Bahia Agrícola* **2006**, 7, 2.
 6. Santos-Serejo, J. A.; Dantas, J. L. L.; Sampaio, C. V.; Coelho, Y. S.; *Fruticultura tropical: espécies regionais e exóticas*. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Brasília: Brasília, **2009**.
 7. Mattietto, R. A.; Matta, V. M.; *Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits* **2011**, 207, 330.
 8. Maciel, M. I. S.; Guerra, I. C. S.; *Usos e aplicações de spondias: processamento e industrialização*. Recife, **2008**.
 9. Dias, D. R.; Schwan, R. F.; Lima, L. C. O.; *Ciência e Tecnologia Alimentar* **2003**, 23, 342.
 10. Soares, E. B.; Gomes, R. L. F.; Carneiro, J. G. M.; Nascimento, F. N.; Silva, I. C. V.; Costa, J. C. L.; *Rev. Bras. Frutic.* **2006**, 28, 518.
 11. Moura, C. L. A.; Pinto, G. A. S.; Figueiredo, R. W.; *Bol. Cent. Pesqui. Process. Aliment.* **2011**, 2, 29.
 12. Fiuza, R. A.; Jesus Neto, R. M.; Correia, L. B.; Andrade, H. M. C.; *J. Environ. Manage.* **2015**, 161, 198.
 13. Oliveira, T.; Borges, J. F.; Monteiro, K. A.; Brito, M. J. P.; Veloso, C.; Silva, T. B.; *Blucher Chemical Engineering Proceedings* **2015**. 2, 1253.
 14. Nurchi, V. M.; Villaescusa, I.; *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1178.
 15. Sud, D.; Mahajan, G.; Kaur, M. P.; *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 6017.
 16. Martins, A. C.; Pezoti, O.; Cazetta, A. L.; Bedin, K. C.; Yamazaki, D. A.; Bandoch, G. F.; Almeida, V. C.; *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **2015**, 260, 291.
 17. Freitas, L. C. S.; Bueno, S. M. *Revista Científica Unilago* **2014**, 1, 1. A. D.; *Bioresour. Technol.* **2014**, 168, 259.
 18. Altmann, J.; Ruhl, A. S.; Sauter, D.; Pohl, J.; Jekel, M.; *Water Res.* **2015**, 78, 9.
 19. Zhou, F.; Lu, C.; Yao, Y.; Sun, L.; Gong, F.; Li, D.; Pei, K.; Lu, W. Chen, W.; *Chem. Eng. J.* **2015**, 281, 953.
 20. Tsyntsarski, B.; Stoycheva, I.; Tsoncheva, T.; Genova, I.; Dimitrov, M.; Petrova, B.; Paneva, D.; Cherkezova-Zheleva, Z.; Budinova, T.; Kolev, H.; Gomis-Berenguer, A.; Ania, C. O.; Mitov, I.; Petrov, N.; *Fuel Process. Technol.* **2015**, 137, 139.

21. Hita, I.; Palos, R.; Arandes, J. M.; Hill, J. M.; Castaño, P.; *Fuel Process. Technol.* **2016**, 144, 239.
22. Ramesh, T.; Rajalakshmi, N.; Dhathathreyan K.; S.; *Journal of Energy Storage*, **2015**, 4, 89.
23. Beckner, M.; Dailly, A.; *Appl. Energy* **2016**, 162, 506.
24. Tappi - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. *Tappi test methods t211 om-02: ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C*. Tappi Technology Park: Atlanta, **2007**.
25. Mohsenin, N. N. *Physical properties of plant and animal materials*. Gordon and Breach Publishers: New York, **1986**.
26. Deolin, M. H. D. S.; Fagnani, D.; Arroyo, P.; Barros, M.; *Centro Universitário Cesumar: Maringá*, **2013**.
27. Boehm, H. P.; *Carbon* **1994**,32, 759.
28. El-Raie, A. E. S.; Abdelbary, K. M.; Ismail, N. K.; Amer, M. A.; *Int. J. ChemTech Res.* **2016**, 9, 62.
29. Hiremath, M. N.; Shivayogimath, C. B.; Shivalingappa, S. N.; *Int. J. Res. Chem. Environ.* **2012**, 3, 84.
30. Yakout, S. M.; El-Deen, G. S.; *Arabian J. Chem.* **2016**, 9, 1155.
31. Erdem, M.; Orhan, R.; Şahin, M.; Aydın, E.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2016**, 227, 1.
32. Liu, S. X.; Chen, X.; Liu, Z. F.; Wang, H. L. 2007. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 141, 315.
33. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **ANSI/AWWA B604-96**: Granular Activated Carbon. 1 ed. Denver: Awwa, 1997. 44 p. Disponível em: <<http://www.hidrocapital.com.ve/intranet-2/files/biblioteca/pdf/B/B604-96.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2017.
34. Souza, R. S.; Carvalho, S. M. L.; Garcia Júnior, M. L. R.; Sena, R. S. F.; *Acta Amazonica* **2009**, 39, 661.
35. Meryemoglu, B.; Irmak, S.; Hasanoglu, A.; *Fuel Process. Technol.* **2016**, 151, 59.
36. *Iupac Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*, Butterworths, London, **1972**.
37. Oliveira, G. F. D.; Andrade, R. C. D.; Trindade, M. A. G.; Andrade, H. M. C.; Carvalho, C. T. D.; *Química Nova* **2017**, 40, 284.
38. Tarasevich, Y, I.; *Colloids Surf., A* **2001**, 176, 267.

39. Borges, W. M. D. S.; Arantes, A. C. C.; Castro, G. M. M. D.; Bianchi, M. L.; Nobre, J. R. C.; Resende, E. C. D.; Guerreiro, M. C.; *Revista Matéria (Rio de Janeiro)* 2016, 21, 930.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela S1. ANOVA para as variáveis: ph de carga zero (PHZ), grupos básicos de Boehm (GBB em mEq/g), grupos carboxílicos (GCA em mEq/g), grupos fenólicos (GFE em mEq/g), grupos lactônicos (GLA em mEq/g) e grupos ácidos totais de Boehm (GAT em mEq/g)

F.V.	G.L.	PHZ	GBB	GCA	GFE	GLA	GAT
		F					
1 – TEA	1	0,06 ^{ns}	0,23 ^{ns}	0,10 ^{ns}	0,31 ^{ns}	10,02 ^{ns}	0,78 ^{ns}
2 – TMC	1	0,46 ^{ns}	5,58 ^{ns}	2,44 ^{ns}	2,76 ^{ns}	3,09 ^{ns}	2,86 ^{ns}
3 – TCA	1	0,46 ^{ns}	0,00 ^{ns}	0,10 ^{ns}	0,11 ^{ns}	1,12 ^{ns}	0,00 ^{ns}
1x2	1	0,06 ^{ns}	0,00 ^{ns}	0,10 ^{ns}	0,11 ^{ns}	6,06 ^{ns}	0,12 ^{ns}
1x3	1	0,06 ^{ns}	0,23 ^{ns}	0,10 ^{ns}	0,60 ^{ns}	1,12 ^{ns}	0,12 ^{ns}
2x3	1	0,06 ^{ns}	0,23 ^{ns}	0,10 ^{ns}	0,11 ^{ns}	3,09 ^{ns}	0,00 ^{ns}
1x2x3	1	0,06 ^{ns}	0,90 ^{ns}	0,88 ^{ns}	0,11 ^{ns}	1,12 ^{ns}	0,37 ^{ns}
Resíduo	3						
Total	10						

F.V. – Fontes de Variação; G.L. Grau de liberdade; 1 – TEA= Tempo de ativação; 2 – TMC= Temperatura de carbonização; 3 – TC = Tempo de Carbonização;

^{ns} Não significativo (P > 0,05).

Tabela S2. ANOVA para as variáveis: área superficial BET (BET em m²/g), área superficial de Langmuir (LAG em m²/g), área superficial externa (ASE em m²/g), área de microporos (AMI em m²/g), volume de microporos (VMI em cm³/g) e tamanho de microporos (TMP em Å)

F.V.	G.L.	BET	LAG	ASE	AMI	VMI	TMP
		F					
1 – TEA	1	0,93 ^{ns}	0,79 ^{ns}	0,00 ^{ns}	0,22 ^{ns}	0,26 ^{ns}	0,65 ^{ns}
2 – TMC	1	3,01 ^{ns}	2,74 ^{ns}	0,14 ^{ns}	0,11 ^{ns}	0,15 ^{ns}	4,15 ^{ns}
3 – TCA	1	3,72 ^{ns}	3,25 ^{ns}	0,00 ^{ns}	0,83 ^{ns}	0,78 ^{ns}	3,29 ^{ns}
1x2	1	2,54 ^{ns}	2,15 ^{ns}	0,29 ^{ns}	0,00 ^{ns}	0,00 ^{ns}	1,86 ^{ns}
1x3	1	2,94 ^{ns}	2,54 ^{ns}	0,29 ^{ns}	2,68 ^{ns}	2,27 ^{ns}	2,76 ^{ns}
2x3	1	1,99 ^{ns}	1,73 ^{ns}	0,02 ^{ns}	0,81 ^{ns}	0,78 ^{ns}	1,83 ^{ns}
1x2x3	1	3,25 ^{ns}	2,79 ^{ns}	0,19 ^{ns}	0,08 ^{ns}	0,07 ^{ns}	2,98 ^{ns}
Resíduo	3						
Total	10						

F.V. – Fontes de Variação; G.L. Grau de liberdade; 1 – TEA= Tempo de ativação; 2 – TMC= Temperatura de carbonização; 3 – TCA= Tempo de Carbonização;

^{ns} Não significativo (P > 0,05).

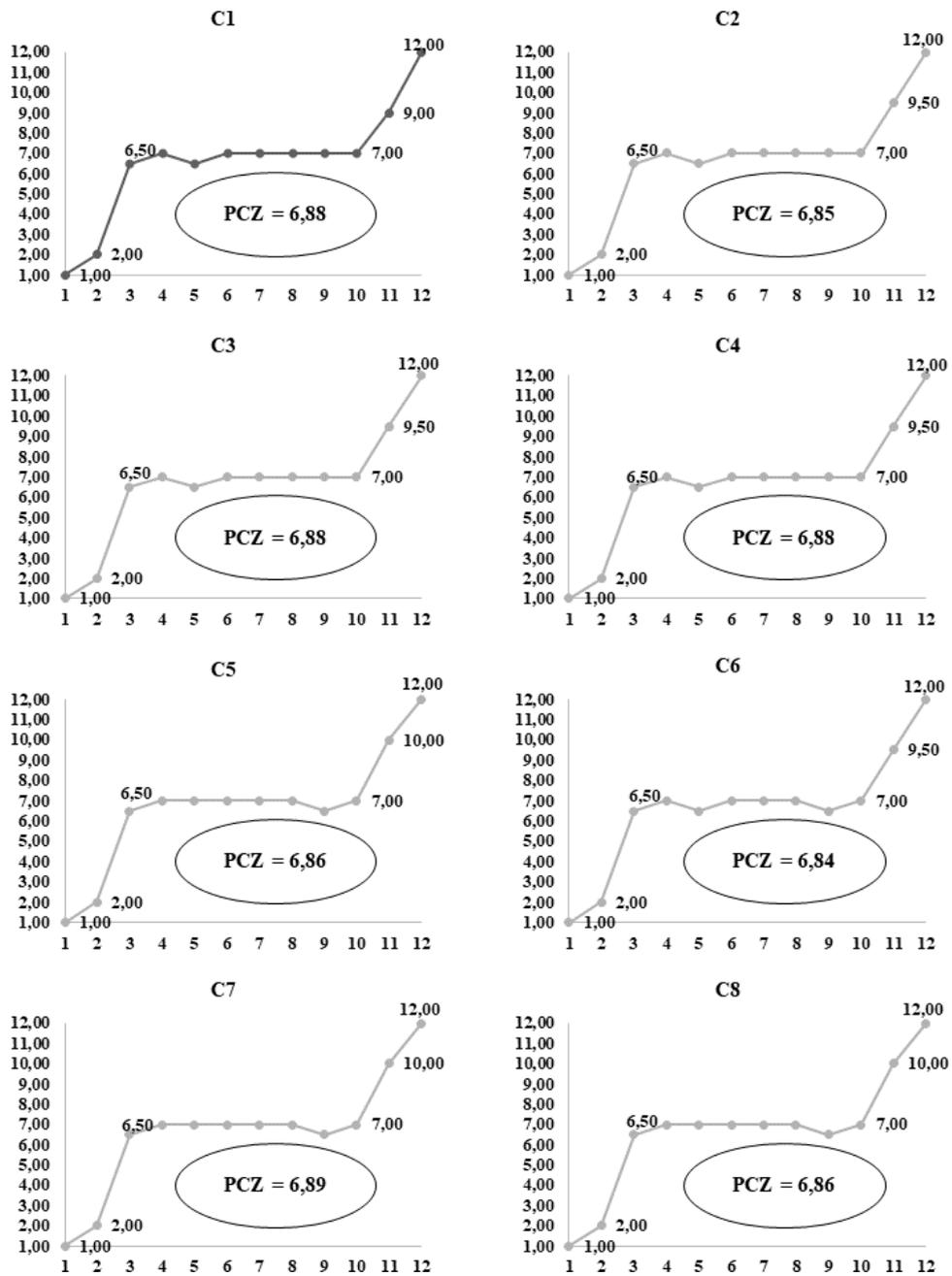


Figura 1S. Valores de ph de carga zero (PCZ) para todos os carvões ativados CA obtidos a partir de biomassa de cajá (BC).

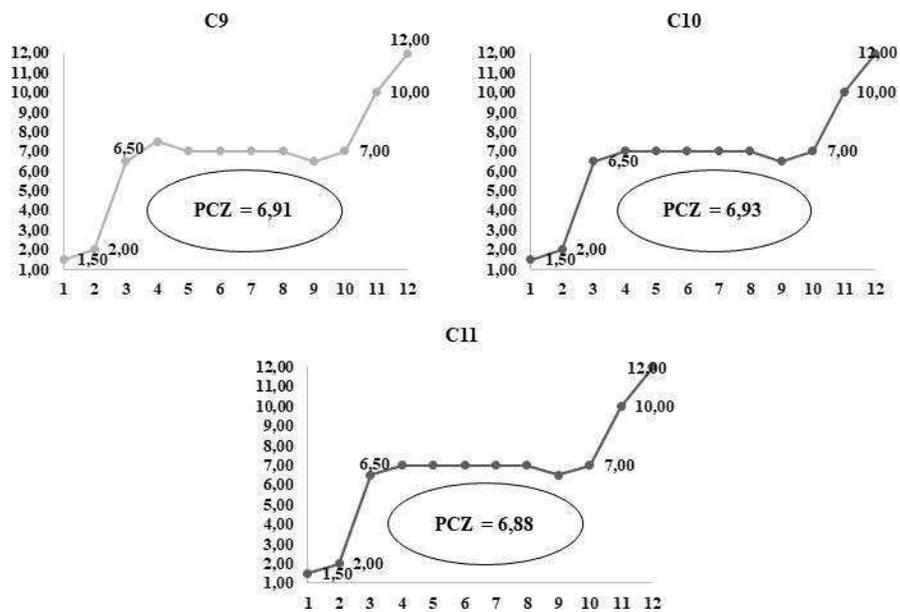


Figura 2S. Valores de ph de carga zero (PCZ) para todos os carvões ativados CA obtidos a partir de biomassa de cajá (BC).

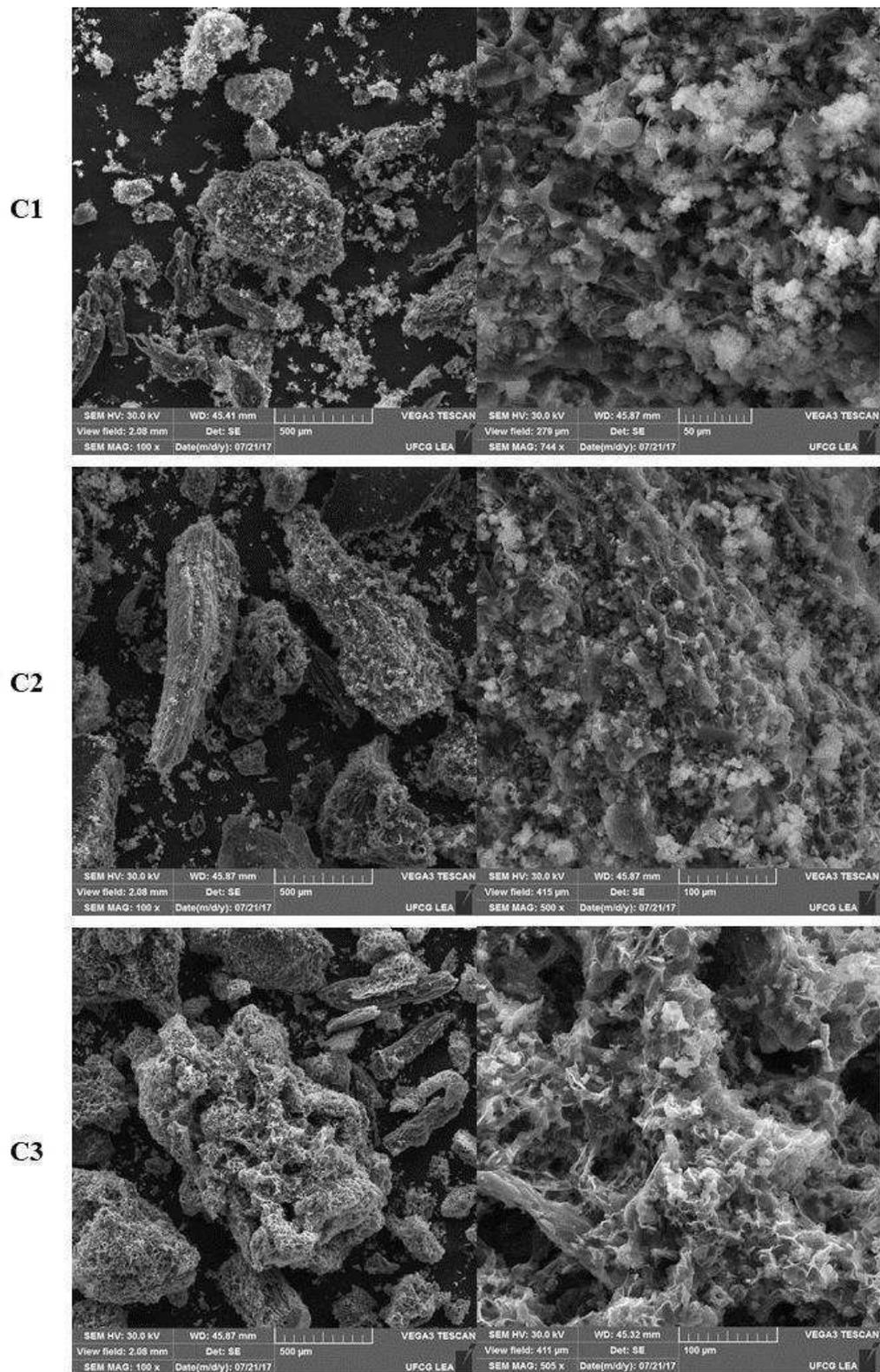


Figura 3S. MEV detalhadas dos carvões ativados C1, C2 e C3 em diferentes ampliações.

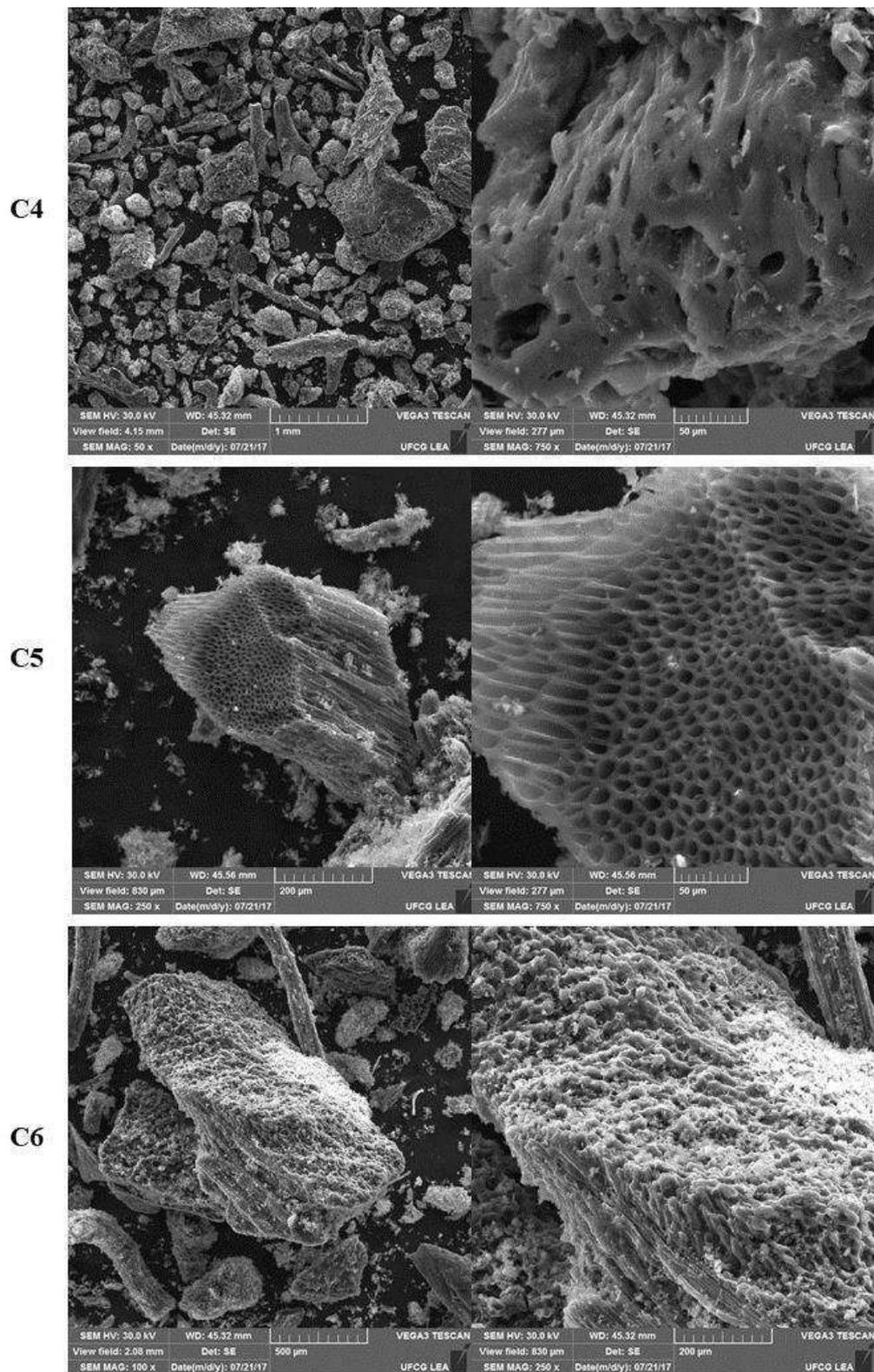


Figura 4S. MEV detalhadas dos carvões ativados C4, C5 e C6 em diferentes ampliações.

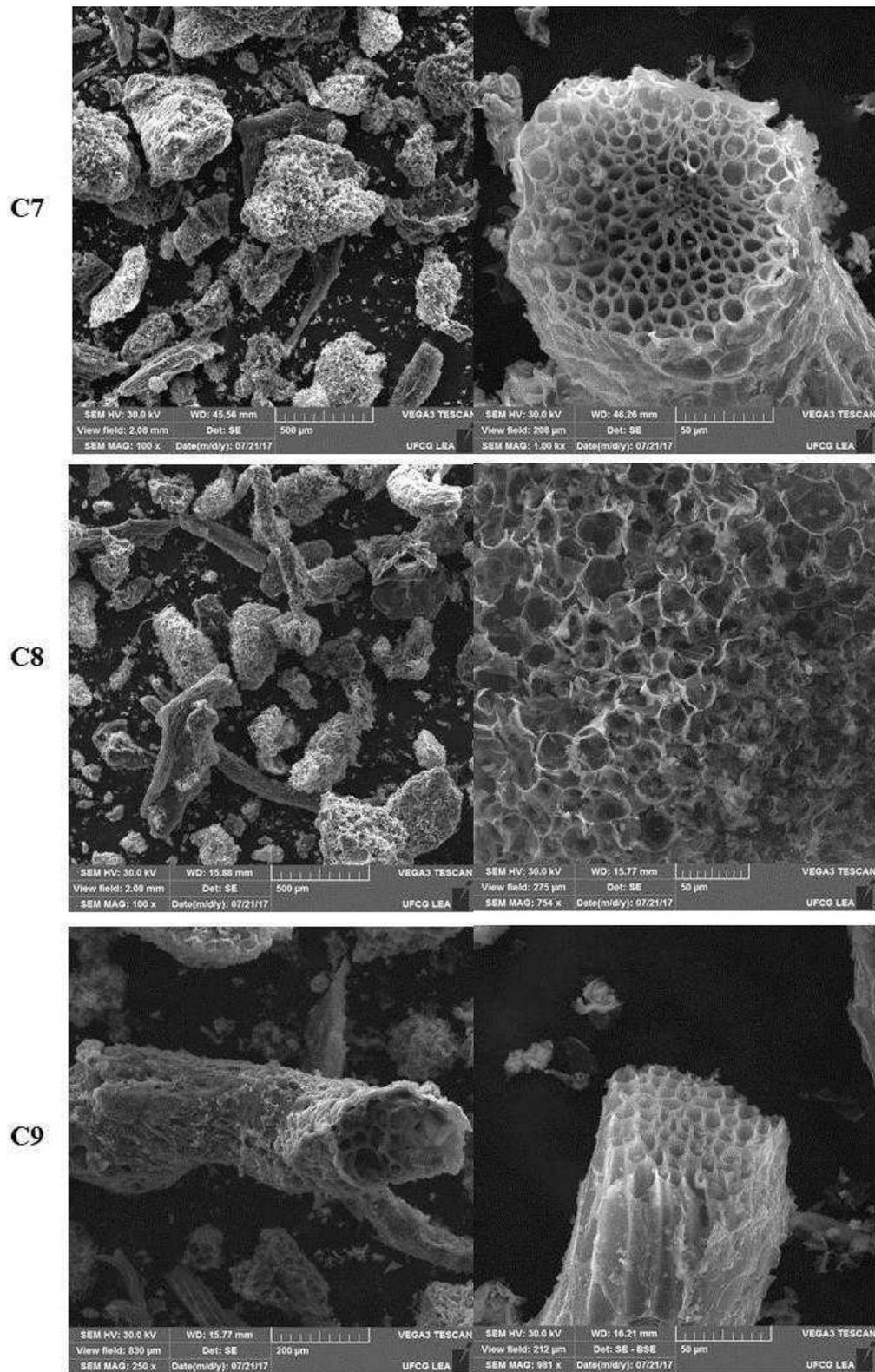


Figura 5S. MEV detalhadas dos carvões ativados C7, C8 e C9 em diferentes ampliações.

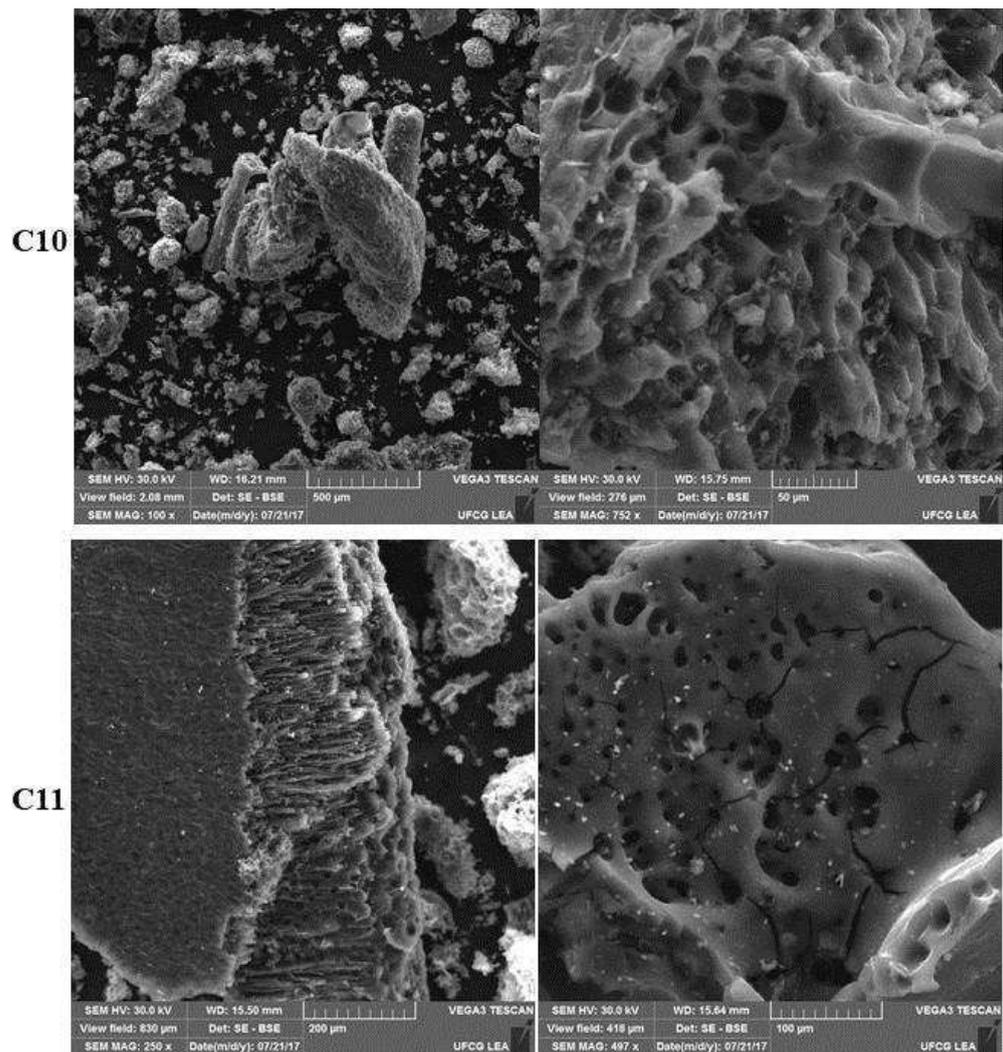


Figura 6S. MEV detalhadas dos carvões ativados C10 e C11 em diferentes ampliações.

**ARTIGO IV - ADSORÇÃO DE ÁCIDO DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D)
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO COM BIOMASSA DE CAJÁ
(*Spondias mombin* L.)**

RESUMO

O local onde se desenvolvem atividades agrícolas naturalmente sofre contaminações de diferentes substâncias orgânicas e inorgânicas, oriundas de diferentes produtos químicos. Dentre os principais contaminantes encontra-se o herbicida 2,4-ácido diclorofenoxiacético (2,4-D). O presente estudo tem por objetivo testar a eficiência de adsorção do carvão ativado produzido a partir de biomassa de cajá (*Spondias mombin* L.) em diferentes concentrações de 2,4-D em meio aquoso, aplicando diferentes modelos cinéticos. Os testes de adsorção foram realizados com as concentrações de 1,00 mg.L⁻¹, 200,00 mg.L⁻¹ e 500 mg.L⁻¹, diluindo um herbicida comercial em água deionizada e adicionando 20 mL destas soluções com 20 mg de carvão ativado, sob agitação a 100 rpm, a 25 °C por 24 horas. A quantificação da concentração final do 2,4-D foi realizada por meio de espectrofotometria, com leituras realizadas a 289 nm. Para a cinética, foram retiradas amostras em tempos variados. Para avaliar os dados da cinética de adsorção, foram utilizados os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. O carvão ativado adsorveu 84,40 % da concentração de 1,00 mg.L⁻¹, 65,34 % da concentração de 200,00 mg.L⁻¹ e 26,76 % da concentração de 500,00 mg.L⁻¹. Todas as concentrações se comportaram de forma linear após 24 horas de adsorção com R² = 0,99. Para as isotermas de adsorção, os valores de R² para todas as concentrações foram de 0,99 para o modelo de Langmuir, ajustando-se como favorável, e para a isoterma de Freundlich, todos as concentrações apresentaram R² = 0,99, indicando um carvão homogêneo. Nas cinéticas de adsorção, os modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich se ajustaram satisfatoriamente para as concentrações de 1,00 mg.L⁻¹ e 200,00 mg.L⁻¹, de acordo com o valor referencial de R² ≥ 0,90, evidenciando que a adsorção ocorre pela ocupação de dois sítios ativos por vez pelo adsorvato e se espalhando homogeneamente no decorrer do processo, bem como indicando a presença de quimiossorção. O modelo de difusão intrapartícula não se ajustou para nenhuma das curvas de adsorção, apresentando os menores valores de R².

Palavras-chave: Disruptor endócrino. Dessorção. Quimiossorção. Elovich.

ABSTRACT

The place where agricultural activities are developed, naturally suffer contaminations of different organic and inorganic substances, coming from different chemical products. Among the main contaminants is the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). The present study aims to test the adsorption efficiency of activated carbon produced from cajá biomass (*Spondias mombin* L.) in different concentrations of 2,4-D in aqueous medium, applying different kinetic models. The adsorption tests performed at concentrations of 1.00 mg.L⁻¹, 200.00 mg.L⁻¹ and 500 mg.L⁻¹, diluting a commercial herbicide in deionized water, and adding 20 mL of these solutions with 20 mg of activated charcoal, under stirring at 100 rpm, at 25 °C for 24 hours. Quantification of final 2,4-D concentration was performed by means of

spectrophotometry with readings performed at 289 nm. For the kinetics, samples taken in variable times. In order to evaluate adsorption kinetics, were used the mathematical models of pseudo-first order pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion. The activated carbon adsorbed 84.40 % of the concentration of 1.00 mg.L⁻¹, 65.34 % of the concentration of 200.00 mg.L⁻¹ and 26.76 % of the concentration of 500.00 mg.L⁻¹. All concentrations behaved linearly after 24 hours of adsorption with R² = 0.99. For the adsorption isotherms, the R² values for all concentrations were 0.99 for the Langmuir model, fitting as favourable and for the Freundlich isotherm, all concentrations showed R² = 0.99, indicating a charcoal homogeneous. In the adsorption kinetics, the pseudo-second order and Elovich models adjusted satisfactorily to the concentrations of 1.00 mg.L⁻¹ and 200.00 mg.L⁻¹, according to the reference value of R² ≥ 0, 90, evidencing that the adsorption occurs by the occupation of two active sites at a time by the adsorbate and spreading homogeneously, in the course of the process, as well as indicating the presence of chemisorption. The intraparticle diffusion model and pseudo-first order did not fit for any of the adsorption curves, presenting the lowest R² values.

Keywords: Endocrine disruptors. Desorption. Chemisorption. Elovich

INTRODUÇÃO

A água e o solo destinados para a agricultura naturalmente sofrem impactos ambientais, como contaminações de diferentes substâncias orgânicas e inorgânicas, como defensivos químicos, lubrificantes e combustíveis utilizados em máquinas agrícolas e até mesmo sais na forma de adubos (DEUS e BAKONYI, 2012; BARTUCCA *et al.*, 2016; COSTA, DAMASCENO e PINTO, 2017). Em relação aos defensivos químicos, encontra-se uma variedade de produtos que são utilizados no controle de pragas e doenças, como inseticidas, herbicidas e fungicidas. A classe dos herbicidas é utilizada para o controle das chamadas “ervas daninha”, que são espécies vegetais que nascem naturalmente e concorrem diretamente com as culturas por água, nutrientes do solo e os raios solares (MATOS e PIVELLO, 2009), ocupa destaque no mercado mundial de defensivos e que vêm sendo encontrados como resíduos no solo e na água (SOARES, FARIA e ROSA, 2017).

O Brasil é um grande produtor de frutas, hortaliças e forragens, fazendo com que ocupe destaque entre os principais consumidores de herbicidas, tendo, inclusive, diversas empresas nacionais disputando o mercado com empresas multinacionais. Dentre os principais herbicidas comercializados, encontra-se o ácido diclorofenoxiacético, popularmente conhecido como 2,4-D. Esse produto é um herbicida seletivo, de ação sistêmica do grupo do ácido ariloxialcanoico, altamente tóxico (Classe I) e perigoso para o meio ambiente (Classe III). Dependendo da empresa e do tipo de produto, ele pode ser encontrado sob a forma de concentrado emulsionável, e recomendado para culturas importantes, como milho, trigo, soja,

arroz, cana-de-açúcar e pastagens. Esse herbicida interfere na ação da enzima RNA-polimerase e conseqüentemente na síntese de ácidos nucléicos e proteínas e na interrupção do floema, levando, então, apenas à morte da espécie invasora, devido a sua seletividade. Vale salientar que essa molécula fazia parte do famoso agente laranja, utilizado pelos Estados Unidos da América em 1940, na guerra do Vietnã (JERVAIS *et al.*, 2009).

Pesquisadores vêm avaliando a ação do 2,4-D nos sistemas biológicos, tentando correlacionar seu uso com o surgimento de doenças como diversos tipos de câncer (SMITH *et al.*, 2018), teratogenia (BAGE, CEKANOVA e LARSSON, 1973), fato que até mesmo a Organização Mundial da Saúde o colocou na lista das substâncias classificadas como disruptores endócrinos (WHO, 2012). Entretanto, pesquisas financiadas por capitais privados dizem o contrário. Conforme Goodman, Loftus e Zu (2017) afirmam, o 2,4-D não causa nenhum tipo de câncer. Santos, Correia e Botelho (2013), em seu estudo, fizeram uma vasta revisão de literatura e mencionaram diversos estudos sobre a contaminação de corpos hídricos por 2,4-D.

O problema é tão grave que a legislação brasileira, segundo a Portaria Nº 2.914 (2011), define como limite máximo permitido de 2,4-D na água potável $30 \mu\text{g.L}^{-1}$, uma concentração relativamente baixa, mas que merece destaque por conta dos problemas já mencionados. Diante disso, várias pesquisas vêm sendo realizadas ao longo dos anos, para remover esses contaminantes dos corpos hídricos (BURROWS e OLSON, 1955; ALY e FAUST, 1965; BOUGHAITA *et al.*, 2017).

Métodos convencionais de tratamento para a remoção de disruptores endócrinos em água, como oxidação química, coagulação, degradação biológica e degradação fotoquímica, vem sendo testados com sucesso variável (SOTELO *et al.*, 2001; MARTINS *et al.*, 2005; AQUINO, BRANDT e CHERNICHARO, 2013; SOUZA *et al.*, 2017), haja vista que alguns disruptores endócrinos possuem resistência a métodos de degradação biológica, não sendo efetivamente removidos. Diante disso, um método que já demonstrou muito potencial para a remoção de diversos disruptores endócrinos da água é a adsorção em substratos sólidos, como argilas ou carvão ativado (AKSU e KABASAKAL, 2005; AHMED *et al.*, 2018).

De forma geral, os carvões ativados podem ser encontrados comercialmente sob as formas granuladas ou em pós. Atualmente é o adsorvente mais utilizado para o tratamento de águas residuais e fontes de água contaminadas, devido às suas propriedades superficiais altamente desenvolvidas, como área e porosidade (micro, meso e macro), bem como suas propriedades químicas (PEIRIS *et al.*, 2017; KLASSON, 2017). A química da superfície dos

carvões ativados é bastante complexa e uma série de energias e características estão envolvidas com o processo de adsorção, como o pH, pH de carga zero (pHZ), polaridade, natureza iônica, grupos funcionais predominantes, tamanho das moléculas, solubilidade, dentre outros, além das características do material a ser adsorvido (adsorvato), todos contribuindo direta e indiretamente nas forças físico-químicas atuantes, sendo um processo que ocorre através da fisiossorção ou quimiossorção, seja separada ou simultaneamente (BELMOUDEN *et al.*, 2000; SOTELO *et al.*, 2001; AKSU e KABASAKAL, 2005).

No caso de fisiossorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca, embora rápida, que pode ser atribuída às forças de Van der Waals (NUNES, 2009; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Já quimiossorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química de forma mais lenta dependendo das características (MEZZARI, 2002; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Baseado neste contexto, o presente estudo tem por objetivo testar a eficiência de adsorção do carvão ativado produzido a partir de biomassa de cajá (*Spondias mombin* L.) em diferentes concentrações de 2,4-D em meio aquoso, aplicando também diferentes modelos cinéticos para elucidar que fenômenos adsorptivos predominam nos processos de adsorção.

MATERIAL E MÉTODOS

ADSORVENTE

Foi utilizado carvão ativado obtido a partir da ativação química diretamente na biomassa de cajá (*S. mombin* L.) com cloreto de zinco ($ZnCl_2$) por 18 horas, com posterior carbonização a 550 °C por 120 minutos, lavado até a neutralização, seco em estufa por 48 horas e armazenados em recipientes de vidro.

O carvão ativado possui um tamanho de partícula de 61,64 Å (mesoporos), área superficial BET de 973,42 m².g⁻¹, volume de microporo de 0,10 cm³.g⁻¹, densidade média de partícula de 0,17 g.mL⁻¹, pH de carga zero de 6,93 e predominância dos grupos ácidos de Boehm, com leve superioridade dos grupos fenólicos (0,13 mEq.g⁻¹).

ADSORVATO

Inicialmente foi preparada uma solução *stock* com concentração de 500 mg.L⁻¹, diluindo um herbicida comercial sob a forma de concentrado solúvel contendo 806 g.L⁻¹ de 2,4-D (Figura 1) em água deionizada. Posteriormente foram preparadas outras duas soluções de 2,4-D com água deionizada, na concentração de 200 mg.L⁻¹ e 1,00 mg.L⁻¹.

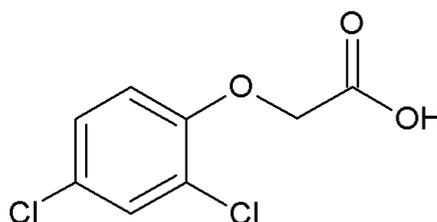


Figura 1. Estrutura química da molécula do 2,4-D.

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (94-75-7 CAS), em sua forma sólida (PM = 221,04 g.mol⁻¹), apresenta cristais que variam da cor branca a marrom, sendo as formas de sal e éster derivados do ácido original, sendo classificado como um ácido forte (pKa = 2,73) e pouco solúvel em água a 25 °C (900 mg.L⁻¹). Suas formulações incluem ésteres, ácidos e vários sais, que variam em suas propriedades químicas, comportamento ambiental e toxicidade. No caso deste estudo, foi utilizada uma formulação comercial contendo 419 g.L⁻¹ de outros componentes, principalmente para facilitar sua solubilidade em água para aplicação nas culturas (NCBI, 2017).

ADSORÇÃO DO 2,4-D

A adsorção do 2,4-D foi realizada misturando 20 mg de carvão ativado, previamente seco em estufa, a 100 °C por 60 minutos, em 20 mL de solução de 2,4-D, para cada concentração, em tubos Falcon e colocados sob agitação a 100 rpm, a 25 °C por 24 horas. Após este tempo, a quantificação da concentração do 2,4-D foi realizada por meio de espectrofotometria, sendo as leituras realizadas em espectrofotômetro Agilent Cary® 60 UV/Vis, a 289 nm, segundo Aksu e Kabasakal (2004) e Hameed, Salman e Ahmad (2009), e confirmado em testes preliminares. Também foi realizada uma curva de calibração com

soluções de 2,4-D em diferentes concentrações, sendo 0 mg.L⁻¹, 15 mg.L⁻¹, 30 mg.L⁻¹, 45 mg.L⁻¹, 60 mg.L⁻¹, 75 mg.L⁻¹ e 90 mg.L⁻¹, que ao ser plotado em um gráfico, apresentou o coeficiente de determinação R² = 0,99.

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para a realização da cinética, adotou-se o procedimento da adsorção acima citado, variando apenas as retiradas de amostras para leitura da absorbância em 5 minutos, 15 minutos, 30 minutos, 60 minutos, 90 minutos, 120 minutos, 240 minutos, 480 minutos, 960 minutos, 1440 minutos, respectivamente. Também foi utilizada a Equação 1 para calcular a quantidade adsorvida em cada tempo.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde: q = quantidade adsorvida (mg.g⁻¹); C₀ = concentração inicial (mg.L⁻¹); C_e = concentração final (mg.L⁻¹); V = volume da solução (L) e m = massa do adsorvente (g).

Foram utilizados os modelos de isoterma de Langmuir (Langmuir, 1918) e Freundlich (Freundlich, 1906) para comparar os dados observados com os dados preditivos pelos respectivos modelos. Para avaliar os dados da cinética de adsorção ao longo de cada tempo, foram utilizados os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999), Elovich (MCLINTOCK 1970; QIU, 2009) e difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963), utilizando o *software* Statistica[®] 7.0. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e os valores médios foram utilizados nos cálculos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ADSORÇÃO DO 2,4-D

Após 24 horas de agitação a temperatura de 25 °C, o carvão ativado conseguiu adsorver da concentração de 1,00 mg.L⁻¹ o equivalente em massa de 0,017 mg, 2,61 mg da concentração de 200 mg.L⁻¹ e 2,68 mg da concentração de 500 mg.L⁻¹; estes valores apresentam um importante informação, haja vista que em 20 mL das referidas concentrações contém

respectivamente 0,02 mg, 4,00 mg e 10,00 mg de 2,4-D, o que representa 84,40 % da concentração de 1,00 mg.L⁻¹, 65,34 % para 200 mg.L⁻¹ e 26,76 % para 500 mg.L⁻¹, respectivamente.

Tabela 1. Adsorção de 2,4-D em carvão ativado produzido com biomassa de cajá (*S. mombin* L.) sob diferentes concentrações, por 24 horas a temperatura de 25 °C

C _o (mg.L ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	Massa inicial (mg em 20 mL de solução)	Massa adsorvida (mg)	Adsorção (%)
25 °C				
1,00	0,8440	0,02	0,017	84,40
200,00	130,67	4,00	2,61	65,34
500,00	133,78	10,00	2,68	26,76

Co = Concentração inicial; qe = Concentração de equilíbrio após 24 horas a 25 °C.

Os tipos de curvas resultantes dos processos de adsorção podem ser visualizados na Figura 2, onde a adsorção se caracteriza nas três concentrações, como lineares. A explicação do fenômeno esclarece que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

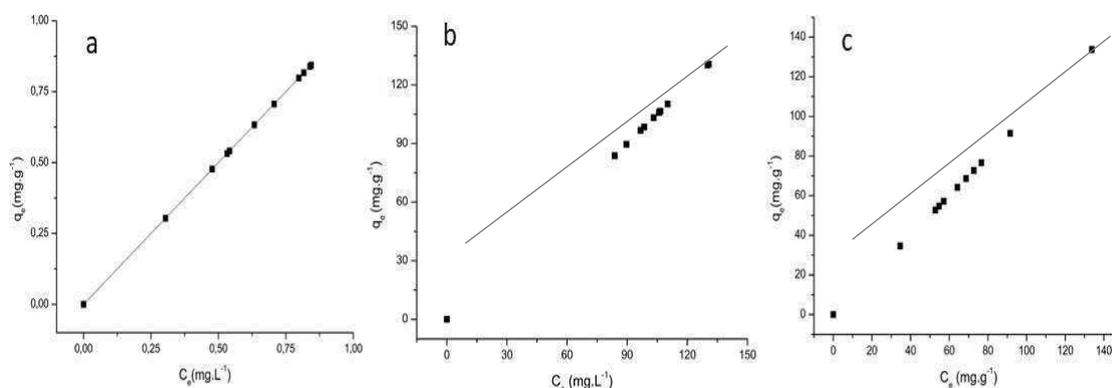


Figura 2. Gráficos q_e versus C_e para as concentrações de a) 1,00 mg.L⁻¹; b) 200,00 mg.L⁻¹ e c) 500,00 mg.L⁻¹.

Trivedi, Mandavgane e Kulkarni (2016), avaliando a adsorção de 2,4-D por cinzas de mostarda, mencionaram que na concentração de 50 mg.L⁻¹, após 24 horas, foi adsorvido 80 % da concentração inicial, resultado este que fica entre as concentrações e consequentemente percentual adsorvido de 1,00 mg.L⁻¹ e 200,00 mg.L⁻¹, em comparação com este estudo.

Njoku, Asif e Hameed (2014) concluíram, após vasta série de experimentos, que a concentração inicial é de extrema importância para o processo de adsorção, pois com o aumento da massa inicial, aumenta a quantidade de massa adsorvida, quando o adsorvente e o adsorvato possuem afinidades físico-químicas onde, com maiores concentrações, maior o número de colisões entre as moléculas, fazendo com que todos os sítios ativados sejam utilizados ao mesmo tempo, gerando elevadas taxas de energias, que agem no processo de adsorção. O que pode ser visualizado neste estudo, onde, pela Figura 2, quanto maior a concentração inicial, mais próximo de 0 a maioria dos pontos se localiza, e que mais tempo foi necessário para se chegar ao equilíbrio.

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Na Tabela 2, encontram-se os valores dos parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para cada concentração, ao longo das 24 horas à temperatura de 25 °C. Para a constante K_L de Langmuir, foram encontrados valores de 289,05 L.mg⁻¹ para a concentração de 1,00 mg L⁻¹, 13850,04 L.mg⁻¹ para a concentração de 200,00 mg.L⁻¹ e 28676,23 L.mg⁻¹ para 500,00 mg.L⁻¹, já os valores de q_{max} foram 3,4·10⁻³ mg.g⁻¹, 7,28·10⁻⁵ mg.g⁻¹ e 3,50·10⁻⁵, respectivamente.

Tabela 2. Valores das constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich para as concentrações de 2,4-D em carvão ativado de cajá (*S. mombin* L.) por 24 horas a temperatura de 25 °C

C _o (mg.L ⁻¹)	Langmuir				Freundlich		
	K _L (L.mg ⁻¹)	q _{max} (mg.g ⁻¹)	25 ° C		K _f (L.g ⁻¹)	n	R ²
			R _L	R ²			
1,00	289,05	3,4·10 ⁻³	0,504	0,99	1,00	0,989	0,99
200,00	13850,04	7,28·10 ⁻⁵	0,498	0,99	1,00	0,989	0,99
500,00	28676,23	3,50·10 ⁻⁵	0,499	0,99	1,00	0,988	0,99

A aplicação de modelos cinéticos a dados experimentais visa conhecer algumas características para explicar partes dos comportamentos dos processos de adsorção de adsorvatos por adsorventes, neste caso, por transferência de massa. Embora aconteça predominância de características, diversos fatores do adsorvente e do adsorvato influenciam no processo de adsorção, podendo diversos modelos cinéticos serem satisfatórios para uma mesma adsorção ou nenhum deles (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Com os parâmetros da equação de Langmuir, K_L e q_{max} , é possível calcular o fator de separação (R_L), que classifica, de acordo com a teoria deste, se o processo é desfavorável

($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$). No caso deste estudo, todas são classificadas, segundo Langmuir, como favoráveis. Os gráficos, com os ajustes de cada modelo, podem ser vistos na Figura 3.

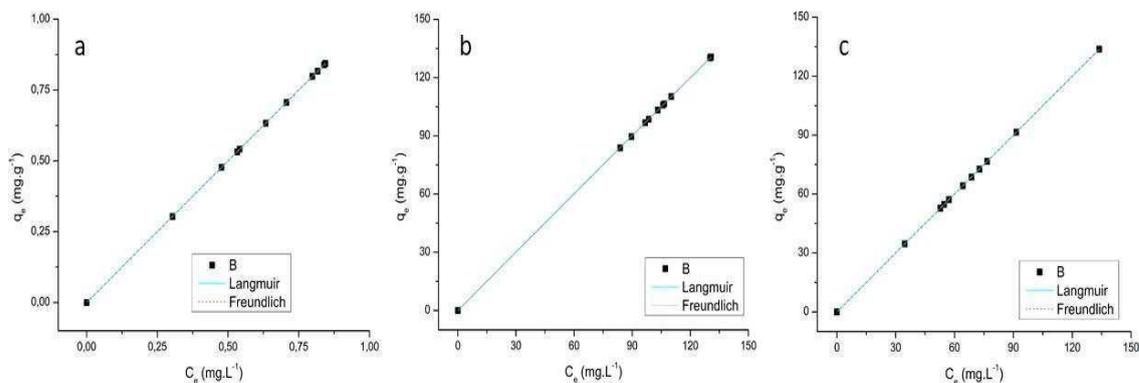


Figura 3. Ajustes aos isothermas de Langmuir e Freundlich para as concentrações de a) 1,00 mg.L⁻¹; b) 200,00 mg.L⁻¹ e c) 500,00 mg.L⁻¹, onde B são os dados obtidos.

Segundo os parâmetros de Freundlich, a distribuição logarítmica dos sítios ativos não pode ser levada em conta quando não existe interação entre as moléculas, e o valor de n, quanto mais próximo de 0, mais heterogênea é a superfície do carvão ativado (NJOKU, ASIF e HAMEED, 2014). Sendo, neste caso, o carvão ativado considerado homogêneo.

Em relação aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, os parâmetros encontrados para todas as concentrações deste estudo podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de ajustes das equações cinéticas aplicadas na adsorção de 2,4-D por carvão ativado de cajá (*S. mombin* L.) em diferentes concentrações, a temperatura de 25 °C

C ₀ (mg.L ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			R ²
		q _e ajustado (mg.g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	h ₀ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	
25°C					
1,00	0,8440	0,75	0,054	0,040	0,85
200,00	130,67	108,48	0,269	29,18	0,86
500,00	133,78	82,65	0,045	3,71	0,58
Pseudo-segunda ordem					
C ₀ (mg.L ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	q _e ajustado (mg.g ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	h ₁ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
1,00	0,8440	0,81	0,091	0,060	0,94
200,00	130,67	113,10	0,0034	43,49	0,91
500,00	133,78	93,54	0,0005	4,37	0,70

Elovich					
C_o (mg.L ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	β (g.mg ⁻¹)	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2	
1,00	0,8440	8,34	0,82	0,97	
200,00	130,67	22,80	184,62	0,98	
500,00	133,78	4,62	0,34	0,87	
Difusão intrapartícula					
C_o (mg.L ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	C (mg.g ⁻¹)	K (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	R^2	
1,00	0,8440	0,36	0,0169	0,59	
200,00	130,67	69,32	2,00	0,43	
500,00	133,78	31,33	2,48	0,81	

Se for considerado um valor referencial para o coeficiente de determinação $R^2 \geq 0,90$ como satisfatório, onde, dessa forma, os regressores conseguirão responder por 90,00 % do ajuste. Os valores encontrados neste trabalho foram satisfatórios para os modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich, respectivamente, para as concentrações de 1,00 mg.L⁻¹ e 200,00 mg.L⁻¹, e não satisfatória em nenhuma das concentrações para os modelos de pseudo-primeira ordem e difusão intrapartícula.

O modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem admitem que a ocupação do adsorvente pelo adsorvato aconteça respectivamente, um sítio ativo por vez e dois sítios ativos por vez (LAGERGREN, 1898; HO e MCKAY, 1999). Já o modelo de Elovich se baseia na existência de quimiossorção e que diferentes energias químicas atuam no processo de adsorção (MCLINTOCK 1970; QIU, 2009). Por fim, o modelo de difusão intrapartícula admite que o adsorvato passa pelos poros do adsorvente, o que não foi o caso em nenhuma concentração deste estudo. Na Figura 4, podem ser visualizadas as curvas de ajustes dos modelos utilizados neste estudo para a concentração de 1,00 mg.L⁻¹.

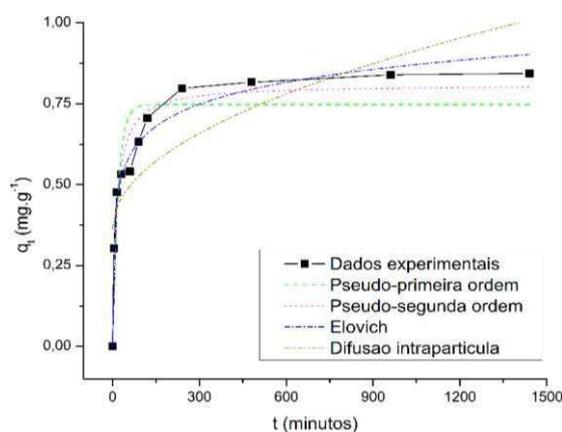


Figura 4. Ajustes aos modelos cinéticos q_e x t para a concentração de 1,00 mg.L⁻¹.

O carvão ativado utilizado neste estudo é predominantemente mesoporo (61,64Å), com baixo volume de microporo (0,10 cm³.g⁻¹) e elevada área superficial BET (973,42 m².g⁻¹), o que pode ter influenciado para que os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem, juntamente com Elovich, respondessem com maiores coeficientes os processos.

Essandoh *et al.* (2017), avaliando cinéticas de adsorção do 2,4-D em carvão ativado produzido com pirólise de *switchgrass* (*Panicum virgatum* – Poaceae), também para concentração de 200 mg.L⁻¹ com $q_e = 47,57$ mg.g⁻¹, mencionaram para o modelo de pseudo-primeira ordem valores de q_e ajustado = 10,14 mg.g⁻¹, $k_1 = 0,52$ min⁻¹ com $R^2 = 0,88$; e para o modelo de pseudo-segunda ordem, valores de q_e ajustado = 50,00 mg.g⁻¹, $k_2 = 0,20$ min⁻¹ com $R^2 = 0,99$, onde, nestas condições, o modelo se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais para ambos os modelos. Já Njoku, Asif e Hameed (2014), avaliando a adsorção de 2,4-D em carvão ativado produzido com casca de coco, mencionaram valores para o modelo de pseudo-primeira ordem para a concentração de 200 mg.L⁻¹, com $q_e = 201,00$ mg.g⁻¹, de q_e ajustado = 197,9 mg.g⁻¹, $k_1 = 0,74$ min⁻¹ com $R^2 = 0,98$, e para o modelo de pseudo-segunda ordem q_e ajustado = 219,3 mg.g⁻¹, $k_2 = 0,005$ min⁻¹ com $R^2 = 0,99$.

Todos os estudos acima mencionados possuem em comum o fato de que os adsorventes utilizados no processo de adsorção do 2,4-D foram oriundos de biomassas vegetais. Entretanto, Zhao *et al.*, (2017) avaliaram o processo de adsorção de 2,4-D em fibras de poliacrilonitrilo, produzidas pela técnica de *Electrospinning*, revestidos com carbono, mencionaram para uma concentração inicial de 70 mg.L⁻¹ e um $q_e = 61,02$ mg.g⁻¹ valores para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente q_e ajustado = 42,02 mg.g⁻¹ e $k_1 = 0,15$ min⁻¹, com $R^2 = 0,94$ e q_e ajustado = 64,31 mg.g⁻¹ e $k_2 = 0,011$ min⁻¹, com $R^2 = 0,99$.

Os valores de h_0 e h_1 , que são calculados através dos parâmetros das equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, representam as velocidades de adsorção inicial para um tempo $t \rightarrow 0$ para cada modelo, onde a concentração de 200,00 mg.L⁻¹ apresentou a maior taxa de velocidade para ambos os modelos, adsorvendo $h_0 = 29,18$ mg.g⁻¹.min⁻¹ e $h_1 = 43,49$ mg.g⁻¹.min⁻¹, da solução de 2,4-D. Vale ressaltar que para Essandoh *et al.*, os valores de h_0 e h_1 (2017) foram 5,27 mg.g⁻¹.min⁻¹ e 500,00 mg.g⁻¹.min⁻¹, respectivamente, e os de Njoku, Asif e Hameed (2014) foram 193,94 mg.g⁻¹.min⁻¹ e 240,46 mg.g⁻¹.min⁻¹. Estes dados são apenas parâmetros e não definem se um processo de adsorção foi melhor ou pior que outro, serve para evidenciar se o processo possui taxas iniciais mais rápidas ou mais lentas, o que auxilia no

entendimento do fenômeno. As curvas dos ajustes com todos os modelos para a concentração de 200 mg.L⁻¹ pode ser visualizada na Figura 5.

O modelo cinético de Elovich ajustou-se satisfatoriamente aos processos de adsorção para as concentrações de 1,00 mg.L⁻¹ e 200,00 mg.L⁻¹ (Tabela 3). Os valores de α e β para a concentração de 1,00 mg.L⁻¹ foram de 0,82 mg.g⁻¹.min⁻¹ e 8,34 g.mg⁻¹, com R² = 0,97 e para a concentração de 200,00 mg.L⁻¹, e foram de 184,62 mg.g⁻¹.min⁻¹ e 22,80 g.mg⁻¹ com R² = 0,98. Njoku, Asif e Hameed (2014), mencionaram valores de 763,5 mg.g⁻¹.min⁻¹ e 0,03 g.mg⁻¹ com R² = 0,97.

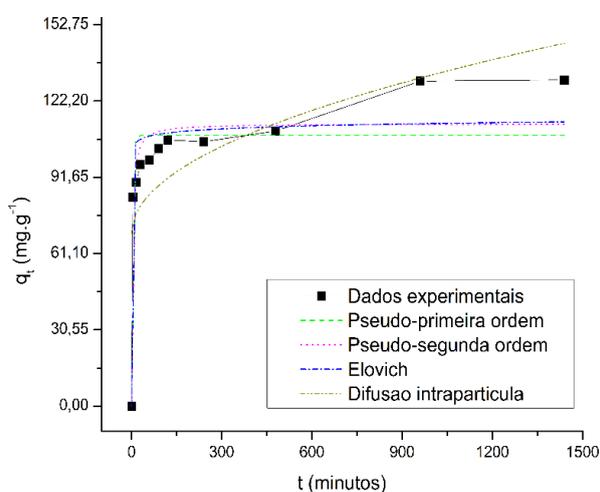


Figura 5. Ajustes aos modelos cinéticos q_e x t para a concentração de 200,00 mg.L⁻¹.

Para este modelo, a concentração de 200 mg.L⁻¹ apresentou também a maior taxa de velocidade de adsorção inicial ($\alpha = 184,62$ mg.g⁻¹.min⁻¹) e a maior taxa de dessorção ($\beta = 22,80$ g.mg⁻¹). Njoku, Asif e Hameed (2014) afirmam que quanto maior a concentração, até certo ponto, maior a velocidade de adsorção, pois as massas e conseqüentemente as energias envolvidas no processo são maiores, fazendo com que rapidamente aconteça o equilíbrio e a saturação do adsorvente. Neste caso, a massa do adsorvato (4,00 mg) e a massa do adsorvente (20 mg) 5 vezes maior, além de suas características físico-químicas, como o pH de carga zero tendendo à neutralidade (6,93) e a predominância dos grupos ácidos de Boehm (grupos fenólicos 0,13 mEq.g⁻¹), que tecnicamente teria afinidade com grupos básicos, mesmo o 2,4-D sendo um ácido. As curvas dos ajustes com todos os modelos para a concentração de 200 mg.L⁻¹ pode ser visualizada na Figura 6.

Geralmente, quando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem não explicam satisfatoriamente o processo de adsorção, utiliza-se o modelo de Weber e Morris ou, como é conhecido na literatura, modelo de difusão intrapartícula, ou para se ter maiores comparações entre modelos que elucidam fenômenos diferentes. O modelo afirma que quanto mais próximo a 0 o valor da constante C, há grande possibilidade de a difusão ser o único passo de controle do processo de adsorção.

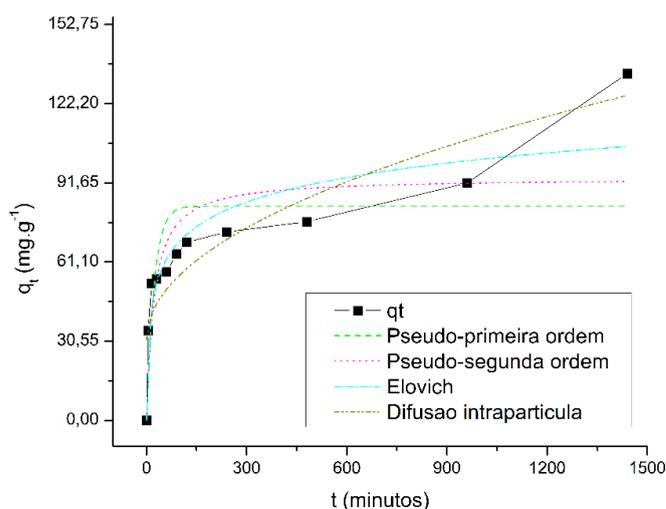


Figura 6. Ajustes aos modelos cinéticos $q_e \times t$ para a concentração de $500,00 \text{ mg.L}^{-1}$.

Os estudos de adsorção utilizam diversos ajustes de modelos cinéticos por conta da complexidade dos processos de adsorção, que dependem direta e indiretamente de diversos fenômenos, como a área superficial do adsorvente, o tamanho da molécula do adsorvato na solução, as propriedades físico-químicas do adsorvente e do adsorvato, a temperatura, pH do meio e pH de carga zero do adsorvato, dentre outros. Com todos estes fatores e energias atuando nos processos de adsorção, a análise do R^2 serve apenas como um norteamento do fenômeno, haja vista que se testarmos diversos modelos cinéticos a um mesmo processo, existe a possibilidade de muitos deles apresentarem um ajuste satisfatório do R^2 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

CONCLUSÃO

O carvão ativado produzido a partir da biomassa de cajá (*S. mombin* L.) adsorveu 84,40 % da concentração de $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$, 65,34 % da concentração de $200,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e 26,76 %

da concentração de 500,00 mg.L⁻¹ depois de 24 horas de agitação à temperatura de 25 °C. Todas as concentrações se comportaram de forma linear após 24 horas de adsorção com R² = 0,99.

Para as isotermas de adsorção, os valores de R² para todas as concentrações foram de 0,99 para o modelo de Langmuir, ajustando-se como favorável, e para a isoterma de Freundlich, todos as concentrações apresentaram R² = 0,99, indicando um carvão homogêneo.

Nas cinéticas de adsorção, os modelos de pseudo-segunda ordem e Elovich se ajustaram satisfatoriamente para as concentrações de 1,00 mg.L⁻¹ e 200,00 mg.L⁻¹, de acordo com o valor referencial de R² ≥ 0,90, evidenciando que a adsorção ocorre pela ocupação de dois sítios ativos por vez pelo adsorvato e espalhando-se homogeneamente no decorrer do processo, bem como indicando a presença de quimiossorção. O modelo de difusão intrapartícula não se ajustou para nenhuma das curvas de adsorção, apresentando os menores valores de R².

Este estudo é de extrema importância, pois evidencia a potencialidade do carvão ativado de biomassa de cajá (*S. mombin* L.) em adsorver elevadas quantidades do herbicida 2,4-D em meios líquidos, sendo perfeitamente viável sua aplicação em estações de tratamento de água, como complemento do processo, removendo esta molécula que pode afetar a saúde dos organismos vivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Johir, M. A. H., & Sornalingam, K. Sorptive removal of phenolic endocrine disruptors by functionalized biochar: Competitive interaction mechanism, removal efficacy and application in wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 801-811, 2018.
2. Aksu, Z.; Kabasakal, E. Adsorption characteristics of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous solution on powdered activated carbon. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 40, n. 4, p. 545-570, 2005.
3. Aksu, Z.; Kabasakal, E. Batch adsorption of 2, 4-dichlorophenoxy-acetic acid (2, 4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 35, n. 3, p. 223-240, 2004.
4. Aly, O. M.; Faust, S. D. Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid derivatives from natural waters. **Journal (American Water Works Association)**, v. 57, n. 2, p. 221-230, 1965.

5. Aquino, S. F.; Brandt, E. M. F.; Chernicharo, C. A. L. Remoção de fármacos e disruptores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura, **Eng Sanit Ambient**, v.18 n.3, p. 187-204, 2013.
6. Båge, G; Cekanova, E; Larsson, K. S. Teratogenic and Embryotoxic Effects of the Herbicides Di- and Trichlorophenoxyacetic Acids (2, 4D and 2, 4, 5- T). **Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology**, v. 32, n. 6, p. 408-416, 1973.
7. Bartucca, M. L; Mimmo, T; Cesco, S; Buono, D. D. Nitrate removal from polluted water by using a vegetated floating system, **Science of the total Environment**, v. 542, p. 803-808, 2016.
8. Belmouden, M.; Assabbane, A.; Ichou, Y.A. Adsorption characteristics of a phenoxyacetic acid herbicide on activated carbon. **J. Environ. Monitoring** 2000, 2, 257–260.
9. Boughaita, I., Bouchelta, C., Medjram, M. S., & Magri, P. Activated Carbon Supported Cobalt as Efficiency Adsorbent: Application Chemical Agricultural Pollutant 2, 4-D Herbicide Removal from Aqueous Solution. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 2226-2236, 2017.
10. Burrows, V. D.; Olson, P. J. Reaction of Small Grains to Various Densities of Wild Mustard and the Results Obtained After Their Removal With 2, 4-D or by Hand: I. Experiments with Wheat. **Canadian Journal of Agricultural Science**, v. 35, n. 1, p. 68-75, 1955.
11. Costa, D. D.; Kempka, A. P.; Skoronski, E. A contaminação de mananciais de abastecimento pelo nitrato: o panorama do problema no Brasil, suas consequências e as soluções potenciais. **Rede-revista eletrônica do PRODEMA**, v. 10, n. 2, 2017.
12. Deus, R. M.; Bakonyi, S. M. C. O impacto da agricultura sobre o meio ambiente. **Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)**, v. 7, n. 7, p. 1306-1315, 2012.
13. Essandoh, M., Wolgemuth, D., Pittman, C. U., Mohan, D., & Mlsna, T. henoxxy herbicide removal from aqueous solutions using fast pyrolysis switchgrass biochar. **Chemosphere**, v. 174, p. 49-57, 2017.
14. Freundlich, H., 1906. Über die adsorption in Lösungen (adsorption in solution). **Z. Phys. Chem.** 57, 384e470.

15. Goodman, J. E.; Loftus, C. T.; Zu, K. 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid and non-Hodgkin's lymphoma: results from the Agricultural Health Study and an updated meta-analysis. **Annals of epidemiology**, v. 27, n. 4, p. 290-292. e5, 2017.
16. Hameed, B. H.; Salman, J. M.; Ahmad, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. **Journal of hazardous materials**, v. 163, n. 1, p. 121-126, 2009.
17. Ho, Y. S.; McKay, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, p. 171-193, 1999.
18. Jervais, G.; Luukinen, B.; Buhl, K.; Stone, D. 2009. **2,4-D General Fact Sheet**; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services.
19. Klasson, K. Thomas. Biochar characterization and a method for estimating biochar quality from proximate analysis results. **Biomass and Bioenergy**, v. 96, p. 50-58, 2017.
20. Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**. 1898, 24, 1–39.
21. Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,. **J. Am. Chem. Soc.** 40, 1361e1403.
22. Martins, O. C.; Melo, M. S.; Brandão, C. C. S.; Campos, L. C. Remoção de pesticidas, carbamatos e organofosforados por três diferentes técnicas de tratamento – filtração lenta, sedimentação e carvão ativado em pó. In: **Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão da UFG - CONPEEX**, 2., 2005, Goiânia. Anais eletrônicos do XIII Seminário de Iniciação Científica [CD-ROM], Goiânia: UFG, 2005. n.p.
23. Matos, Dalva M. Silva; Pivello, Vânia R. O impacto das plantas invasoras nos recursos naturais de ambientes terrestres: alguns casos brasileiros. **Ciência e Cultura**, v. 61, n. 1, p. 27-30, 2009.
24. McLintock, I. S. Comments on the Elovich equation. **Journal of Catalysis**, v. 16, p. 126-128, 1970.
25. Mezzari IA. (2002). **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
26. Nascimento, R. F., Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Quadros Melo, D., & Raulino, G. S. **C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

27. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=1486, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1486> (accessed Dez. 20, 2017).
28. Njoku, V. O.; Asif, M.; Hameed, B. H. 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto coconut shell-activated carbon: isotherm and kinetic modeling. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 1, p. 132-141, 2015.
29. Nunes DL. (2009). **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções**. 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
30. Peiris, C., Gunatilake, S. R., Mlsna, T. E., Mohan, D., & Vithanage, M. Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review. **Bioresource technology**. V. 246, p. 150-159, 2017.
31. Qiu, H.; LV, L.; Pan, B. C.; Zhang, Q. J.; Zhang, W.; Zhang, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **J. Zhejiang Univ. Sci. A.**, v. 10, p. 716-724, 2009
32. Santos, E. A.; Correia, N. M.; Botelho, R. G.. Resíduos de herbicidas em corpos hídricos-Uma revisão. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 12, n. 2, p. 188-201, 2013.
33. Smith, A. M., Smith, M. T., La Merrill, M. A., Liaw, J., Steinmaus, C. 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) and risk of non-Hodgkin lymphoma: a meta-analysis accounting for exposure levels. **Annals of Epidemiology**, V 27, n 4, , p. 281-289, 2017.
34. Souza, M. A. P., da Conceição Ribeiro, M., Gonçalves, L. M., Mesquita, G. M., & Gonçalves, H. M. Remoção de agrotóxicos por escoamento superficial—Princípios e práticas. **Caderno de Ciências Agrárias**, v. 9, n. 3, p. 119-125, 2017.
35. Soares, Dayane Fonseca; Faria, Anízio Márcio; Rosa, André Henrique. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis—MT, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 2, 2017.
36. Sotelo, J.L.; Ovejero, G.; Delgado, A.; Martinez, I. Comparison of adsorption equilibrium and kinetics of four chlorinated organics from water onto PAC. **Water Res.**, 36, 599–608, 2001.
37. Trivedi, Nikhilesh S.; Mandavgane, Sachin A.; Kulkarni, Bhaskar D. Mustard plant ash: a source of micronutrient and an adsorbent for removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic

- acid. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 20, p. 20087-20099, 2016.
38. Weber, W.J.; Morris, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.**, 89 SA2, 31–39, 1963.
39. World Health Organization. **State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals**. Geneva: World Health Organization; 2012.
40. Zhao, R., Li, X., Sun, B., Ji, H., & Wang, C. Diethylenetriamine-assisted synthesis of amino-rich hydrothermal carbon-coated electrospun polyacrylonitrile fiber adsorbents for the removal of Cr (VI) and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. **Journal of colloid and interface science**, v. 487, p. 297-309, 2017.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bila, D.M.; Montalvão, A.F.; Azevedo, D.A.; Dezotti, M. Estrogenic activity removal of 17 β -Estradiol by ozonation and identification of by-products. **Chemosphere**, 69: 736- 746, 2007.
- Bohli, T., Ouederni, A., Fiol, N., & Villaescusa, I. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 1, p. 88-99, 2015.
- Fernandes, K. D'A. N. Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água. **Revista da Graduação**, v. 3, n. 2, 2010.
- Flora do Brasil, 2020 em construção. **Anacardiaceae**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB4404>>. Acesso em: 05 Mar. 2016.
- Franco, D. S. P.; Martins, J. M.; Rodrigues, L. M.; Almeida, A. R. F. Análise do processo de secagem de sementes de mamão utilizado como biomassa adsorvente no tratamento de efluentes. **Revista de Ciências Exatas**, v. 2731, n. 2, 2012.
- Freitas, L. C. da S.; Bueno, S. M. Carvão ativo: breve histórico e estudo de sua eficiência na retenção de fármacos. **Revista Científica Unilago**, São José do Rio Preto, v. 1, n. 1, p.1-11, 2014.
- Ghaedi, M., Mazaheri, H., Khodadoust, S., Hajati, S., & Purkait, M. K. Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb 2+ ions by walnut wood activated carbon. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 135, p. 479-490, 2015.
- Guo, Y; Rockstraw, D A. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1513-1521, 2007.
- Marques, R. F. de P. V. **Impactos ambientais da disposição de resíduos sólidos urbanos no solo e na água superficial em três municípios de Minas Gerais**. 2014. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Yamazaki, D. A., Bandoch, G. F., ... & Almeida, V. C. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 291-299, 2015.

- Mattietto, R. A.; Matta, V. M. 2011. Cajá (*Spondias mombin* L). In: YAHIA, E. M. Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits. Cambridge: Woodhead Publishing, v.2. n.207, p.330- 353, 2011.
- Nascimento Filho, W. B.; Franco, C. R. Avaliação do Potencial dos Resíduos Produzidos Através do Processamento Agroindustrial no Brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1968-1987, 2015.
- Nurchi, V. M.; Villaescusa, I. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 252, p. 1178-1188, 2008.
- Silva, J. A. P.; Costa Tavares, F. F. Estudo da aplicação de sementes de açaí (*Euterpe Oleracea*) para produção de carvão ativado. **Revista de Ciências da Amazônia**, v. 1, n. 1, 2013.
- Sud, D.; Mahajan, G.; Kaur, M. P. Agricultural waste material as potencial adsorbents for sequestering heavy metal from aqueous solutions – A review. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6017 – 6027, 2008.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Research Plan for Endocrine Disruptors**, Washington, 1998.
- WORLD RESEARCH INSTITUTE. **Water**. 2015. Disponível em: <<http://www.wri.org/our-work/topics/water>>. Acesso em: 04 mar. 2015.