

SUBMETIDO 25/10/2021

APROVADO 02/03/2022

PUBLICADO ON-LINE 26/03/2022

PUBLICADO 10/07/2023

EDITORA ASSOCIADA
Gardênia Marinho Cordeiro

DOI: <http://dx.doi.org/10.18265/1517-0306a2021id6436>

ARTIGO ORIGINAL

Influência dos parâmetros na síntese do carvão ativado da casca do *Astrocaryum aculeatum* no processo de adsorção

 Cristiane Daliassi
Ramos de Souza ^{[1]*}

 Matheus Macedo Teixeira ^[2]

 Suenne Renata
Lima Fernandes ^[3]

[1] cdaliassi@ufam.edu.br

[2] matheusteixeira598@gmail.com

[3] suenne_renata@hotmail.com

Departamento de Engenharia
Química, Universidade Federal do
Amazonas (UFAM), Brasil

RESUMO: Os resíduos agroindustriais amazônicos têm sido considerados como alternativa na produção de carvão ativado. O emprego da biomassa residual como precursora na síntese de adsorventes é aplicado em diversos processos e possui características distintas dependendo da matéria-prima e das condições de ativação. O objetivo deste estudo foi verificar a atuação dos principais parâmetros da síntese do carvão da casca do tucumã, assim como avaliar a eficiência do adsorvente na remoção do corante azul de metileno. Os ensaios foram realizados utilizando um planejamento fatorial 2³ para avaliar os efeitos das variáveis. Após a obtenção dos carvões, os materiais foram caracterizados por EDXRF e MEV. Além disso, foram submetidos aos ensaios de adsorção. Os resultados mostraram excelente eficiência de remoção (99,47%) e capacidade adsorvida máxima pelo carvão de 1,981 mg/g (10 mg/L corante; 100 mg adsorvente), obtidas mantendo os fatores no nível superior para temperatura de carbonização (600 °C) e ativante químico (H₃PO₄), e no nível inferior para granulometria (0,425 mm). Os dados cinéticos obtidos foram melhor ajustados ao modelo de pseudo 2^a ordem, sugerindo a quimissorção como etapa limitante. Diante disso, o adsorvente produzido da biomassa residual amazônica demonstrou ser promissor, contribuindo tanto para a diminuição dos impactos causados ao meio ambiente quanto para o desenvolvimento sustentável.

Palavras-chave: adsorção; carvão ativado; delineamento fatorial; resíduos agroindustriais; tucumã.

*Influence of parameters in the synthesis of activated carbon from the shell of *Astrocaryum aculeatum* on the adsorption process*

ABSTRACT: Agroindustrial wastes have been considered as alternative in activated carbon production. Residual biomass as precursor in adsorbent

*Autor para correspondência.

synthesis is used in several processes and has different characteristics depending on the raw material and activation conditions. The aim of this study was to verify the performance of the main parameters in the synthesis of tucumã shell coal, as well as evaluate the efficiency of adsorbent in the removal of methylene blue dye. A 2^3 factorial design was used to assess the effects of the variables. After obtaining the coals, the materials were characterized by EDXRF and SEM, and then submitted to adsorption tests. The results showed excellent removal efficiency (99.47%) and maximum adsorption capacity by 1.981 mg/g coal (10 mg/L dye; 100 mg adsorbent), obtained by keeping the factors at the upper level for carbonization temperature (600 °C) and chemical activator (H_3PO_4), and at the lower level for particle size (0.425 mm). The kinetic data was better fitted to the pseudo 2nd order model, suggesting chemisorption as limiting step. The adsorbent produced from the tucumã residual biomass proved to be promising, thus contributing to both the reduction of the impact to the environment and the sustainable development.

Keywords: activated carbon; adsorption; agroindustrial wastes; factorial design; tucumã.

1 Introdução

A preocupação com a preservação do meio ambiente vem despertando grande interesse pela busca de materiais de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes de contaminantes em efluentes aquosos. Entre os materiais mais empregados destaca-se o carvão ativado, o qual apresenta excelentes propriedades adsorventes, sendo utilizado em diversos processos, tais como filtração, purificação e separação (ODUBIYI; AWOYALE; ELOKA-EBOKA, 2012).

Um dos principais problemas na Região Amazônica é a quantidade de resíduos vegetais gerados, oriundos do processo natural de amadurecimento e posterior decaimento dos frutos, bem como de frutos que não são consumidos em sua totalidade e que são depositados no solo. Esse problema causa incômodo à população, a qual, geralmente, reside em áreas rurais afastadas da cidade e não tem uma alternativa eficaz para sua disposição.

Uma alternativa sustentável é a reutilização dos resíduos supracitados para a produção de material de maior valor agregado, transformando os rejeitos em matéria-prima, como, por exemplo, carvão ativado. Várias pesquisas têm sido realizadas na produção de adsorventes utilizando resíduos lignocelulósicos, como cascas de coco (SILVA *et al.*, 2013), casca de nozes (COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015), sabugo de milho (SALES *et al.*, 2015), cascas de arroz (SWARNALAKSHMI *et al.*, 2018), cascas de café (LAKSACI *et al.*, 2017), casca da castanha (SOUZA; SILVA, 2021), resíduos de laranja (SOUZA *et al.*, 2020) e banana (SANTANA; SANTOS; RESENDE, 2020).

A espécie *Astrocaryum aculeatum*, conhecida popularmente como tucumã ou tucumã-do-amazonas, é uma palmeira de cultura pré-colombiana, provavelmente originária do Amazonas, onde é muito frequente, sendo encontrada também nos estados do Pará, Roraima, Mato Grosso, Rondônia e Acre (LORENZI *et al.*, 2010; SHANLEY; MADINA, 2005). Seu fruto é bastante consumido na região.

O presente estudo apresenta uma metodologia para a obtenção de um carvão ativado baseado no reaproveitamento de resíduos do fruto do tucumã e a sua aplicação no

processo de adsorção. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes parâmetros na síntese do carvão ativado obtido das cascas do tucumã, assim como verificar a eficiência do adsorvente na remoção do corante azul de metileno.

No restante do artigo são apresentados uma breve revisão da literatura referente aos temas abordados (seção 2), a metodologia empregada (seção 3), os resultados dos ensaios experimentais (seção 4) e, por fim, as conclusões obtidas com os ensaios experimentais (seção 5).

2 Referencial teórico

Os efluentes contendo corantes, quando lançados nos corpos hídricos, provocam interferências capazes de reduzir a fotossíntese. Além disso, pesquisas têm revelado que algumas classes de corantes e seus subprodutos podem ser carcinogênicos/mutagênicos (MIYAH *et al.*, 2018).

A Floresta Amazônica caracteriza-se por uma grande diversidade de espécies que produzem resíduos lignocelulósicos, provenientes da agricultura, com potencial para aproveitamento energético. As cascas de produtos como cupuaçu, açaí, tucumã e ouriço da castanha-do-brasil podem originar carvão ativado com alta qualidade, bom rendimento e baixo custo, sendo capazes de substituir os adsorventes químicos atualmente utilizados pelas indústrias (MIYAH *et al.*, 2018; SOUZA; SILVA, 2021; VALENÇA *et al.*, 2017).

O carvão ativado é definido como um material de base carbonácea, o qual contém na estrutura interna poros bem definidos e com elevada área superficial, além de alta porosidade. Apresenta também, na superfície, grupos funcionais que proporcionam aplicações em diversos processos industriais, entre estes o tratamento de efluentes e a remoção de corantes (PEDROZA *et al.*, 2014).

Quando há o aumento da demanda por carvão ativado, há um crescimento em relação à busca por fontes sustentáveis de matéria-prima que possuam características similares, agreguem valor e diminuam os custos do processo de adsorção. Nesse sentido, estão sendo realizadas diversas pesquisas utilizando resíduos agroindustriais na síntese do carvão ativado. Seu processo de formação é efetuado a partir da carbonização de matérias-primas lignocelulósicas seguida por ativação química e/ou física (DAWOOD; SEN, 2012).

Os métodos mais aplicados na síntese do carvão ativado são: a ativação física, utilizando o vapor d'água ou o dióxido de carbono; e a ativação química, utilizando ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco ($ZnCl_2$) ou hidróxido de potássio (KOH). Na ativação física, os tratamentos térmicos possuem temperaturas mais elevadas e utilizam fluidos inertes por tempos prolongados. Já na ativação química utilizam-se agentes químicos para que se possa promover a ativação do material precursor (JIAN *et al.*, 2018).

Alguns fatores devem ser controlados para que a capacidade adsortiva do carvão ativado não seja afetada, como o tratamento térmico (carbonização), o tipo de ativação realizada (física ou química) e a matéria-prima de origem. Esses fatores influenciam tanto as características físicas do carvão ativado quanto o tamanho, a quantidade de poros, a área superficial, a estabilidade, as propriedades químicas de sua superfície, os grupos funcionais, a carga superficial e a composição elementar (HADI *et al.*, 2015).

O processo de adsorção é uma operação de transferência de massa, que envolve um adsorvato (fases líquidas ou gasosas) e um adsorvente (fase sólida). Esse processo ocorre devido às diversas forças de interação existentes entre as moléculas do fluido e da superfície sólida. A técnica de adsorção em carvão ativado é aplicada para a remoção de poluentes orgânicos, inorgânicos e biológicos (MOHAMMAD-KHAH; ANSARI, 2009; RUTHVEN, 1984).

Existem dois tipos de adsorção: a química (quimissorção) e a física (fisissorção). Na adsorção física, as interações entre as moléculas do meio e do sólido são fracas, não havendo a transferência de elétrons, visto que predominam as forças de Van der Waals e as interações eletrostáticas de polarização, dipolo e quadrupolo. Ou seja, as moléculas estão ligadas à superfície de forma fraca. É um processo reversível, exotérmico e rápido, no qual se observa formação de multicamadas (HASSAN *et al.*, 2015; TAN; HAMEED, 2017). Enquanto isso, na adsorção química ocorre o envolvimento de interações químicas entre o adsorvato e o sólido adsorvente, com a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas ou covalentes entre o adsorvato e a superfície do sólido. Nesse processo é observada a formação de uma monocamada sobre a superfície sólida (RUTHVEN, 1984).

O perfil cinético do processo de adsorção possui informações sobre a taxa e o tempo de equilíbrio e a eficiência do adsorvente. Com base nisso é possível determinar os mecanismos de transferência de massa, assim como as etapas limitantes do processo (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). O estudo da cinética é um pré-requisito para a escolha das melhores condições de operação para um processo em larga escala. Tendo em vista os diversos modelos cinéticos, os mais utilizados são: o pseudo 1ª ordem, o pseudo 2ª ordem e o de difusão intrapartícula (YAGUB *et al.*, 2014).

3 Método da pesquisa

O procedimento metodológico é apresentado nesta seção, dividida em quatro subseções: a obtenção do carvão ativado da casca do tucumã; a caracterização química dos materiais; o planejamento experimental e estatístico; e os testes de adsorção.

3.1 Obtenção do carvão ativado

As cascas do tucumã, que seriam descartadas, foram coletadas em uma feira da cidade de Manaus, recolhidas logo após o consumo do fruto. Após a coleta, os materiais foram armazenados em sacos plásticos e enviados ao laboratório para secagem em estufa de circulação de ar (LimaTec, modelo LT96EC) a 105 °C por 2 horas. Em seguida, as amostras foram trituradas em um moinho de facas (Marconi MA 048) para atingir a classificação granulométrica na faixa entre 20 e 35 mesh.

A etapa inicial do processo de síntese do carvão foi a ativação química, utilizando o H₃PO₄ (85%, Merck) na proporção 1:2 em massa (ativante:casca), com agitação constante durante 3 horas. Em paralelo, sintetizou-se outro carvão via ativação com KOH (85%, Vetec), na mesma proporção em massa e com o mesmo procedimento. Posteriormente, os materiais foram submetidos a secagem novamente na estufa a 105 °C, por 24 horas (LAKSACI *et al.*, 2017).

Por fim, na etapa de carbonização, os materiais foram colocados em forno mufla (GP 2000-B) por 1 hora, tendo sido adotadas duas temperaturas (500 °C e 600 °C). Após esse processo, o carvão produzido foi lavado várias vezes com água destilada até ficar com pH neutro, para remoção do agente ativante e desobstrução dos poros formados (DAWOOD; SEN, 2012). Após a lavagem, o carvão ativado foi submetido a secagem na estufa (105 °C; 24 horas) e, em seguida, armazenado em frascos de vidro com denominação CAT (carvão ativado de tucumã).

3.2 Caracterização dos materiais

As composições químicas para a casca do tucumã e para o carvão ativado produzido foram analisadas em um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) modelo Epsilon3^{XLE} da PANalytical, para a quantificação de elementos antes e após a carbonização. Foram utilizadas a atmosfera de gás hélio e o método semiquantitativo Omnian. As análises foram realizadas no laboratório da empresa Eternal, em Manaus. Vale salientar que o equipamento não detecta alguns elementos não metálicos de baixa massa molar que se fazem presentes nas amostras analisadas, como C, H, N e O.

A análise morfológica dos adsorventes foi determinada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento TESCAN, modelo Vega 3; as amostras foram previamente depositadas sobre uma fita de carbono, metalizada para a captura das imagens. As análises foram realizadas no Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica (LTMOE) do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), em Manaus-AM, para os carvões ativados com base (CAT-KOH) e com ácido (CAT-H₃PO₄) nas mesmas condições de temperatura de carbonização e granulometria do adsorvente.

3.3 Planejamento experimental e análise estatística

O planejamento fatorial associado à análise de superfícies de respostas é uma ferramenta estatística muito útil na obtenção das melhores condições operacionais de um sistema quando comparado aos processos univariados, pois permite avaliar simultaneamente o efeito de diversas variáveis a partir de uma quantidade reduzida de experimentos (MONTGOMERY; RUNGER, 2016).

A otimização do processo de síntese do carvão ativado a partir das cascas do tucumã foi realizada através de um delineamento fatorial completo com dois níveis e duas repetições, sendo as variáveis independentes: granulometria do adsorvente, temperatura de carbonização e ativante químico, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 ►
Variáveis e níveis investigados no planejamento fatorial 2³.
Fonte: dados da pesquisa

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-1)	Superior (+1)
Granulometria do adsorvente (mm)	0,425	0,850
Temperatura de carbonização (°C)	500	600
Ativante químico	KOH	H ₃ PO ₄

A variável de resposta foi a eficiência de remoção do corante (%), analisada em duplicata. Para as variáveis escolhidas foram executadas sequências correspondentes aos níveis adotados, proporcionando diferentes combinações de ensaios. A matriz obtida em ordem padrão crescente encontra-se na Tabela 2.

Para o tratamento dos dados foi empregado o programa estatístico Minitab Statistical Software, versão 14.1, para obtenção dos gráficos dos efeitos padronizados: gráfico de Pareto e cubo de resposta.

Tabela 2 ►

Matriz do planejamento experimental aplicada aos ensaios com o carvão ativado obtido da casca do tucumã.

Fonte: dados da pesquisa

Ensaio	Fator A*	Fator B*	Fator C*
1	0,425	500	KOH
2	0,850	500	KOH
3	0,425	600	KOH
4	0,850	600	KOH
5	0,425	500	H ₃ PO ₄
6	0,850	500	H ₃ PO ₄
7	0,425	600	H ₃ PO ₄
8	0,850	600	H ₃ PO ₄
9	0,425	500	KOH
10	0,850	500	KOH
11	0,425	600	KOH
12	0,850	600	KOH
13	0,425	500	H ₃ PO ₄
14	0,850	500	H ₃ PO ₄
15	0,425	600	H ₃ PO ₄
16	0,850	600	H ₃ PO ₄

* Fator A = Granulometria do adsorvente, Fator B = Temperatura de carbonização; Fator C = Ativante químico

3.4 Ensaios de adsorção

Os experimentos para avaliar quantitativamente a adsorção do azul de metileno (AM) nos carvões ativados de tucumã (CAT) foram realizados em batelada a temperatura ambiente (~ 25 °C) e pH natural da solução.

Para a construção da curva analítica, foi preparada uma solução-mãe de 0,1 g/L do corante AM, a qual foi diluída com a preparação de 10 soluções padrões nas concentrações de 1 mg/L a 10 mg/L. As leituras da absorbância foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Visível (Oleman 35 D) no comprimento de onda de 664 nm (AYSU; KÜÇÜK, 2015).

Para avaliar a eficiência de remoção do corante AM em um efluente sintético foram realizados 16 experimentos, de acordo com o planejamento fatorial. Todos os ensaios de adsorção utilizaram 100 mg do carvão ativado em contato com 50 mL da solução aquosa do AM com concentração de 10 mg/L. Os testes foram realizados sob agitação de 400 rpm com temperatura ambiente e tempo de contato de 20 minutos. Por fim, cada amostra foi centrifugada (3600 rpm; 10 minutos) e o sobrenadante foi encaminhado para a leitura da absorbância.

A capacidade de adsorção e a eficiência de remoção do AM pelo carvão ativado foram determinadas a partir das Equações 1 e 2, respectivamente, sendo q_e a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g); C_i e C_e as concentrações iniciais e o equilíbrio da solução de corante (mg/L), respectivamente; V o volume de adsorvato (L); e m a massa de adsorvente (g).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V \quad (1)$$

$$\% \text{Remoção} = 100 \cdot \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \quad (2)$$

Para verificar o comportamento da adsorção ao longo do tempo, os dados experimentais obtidos a partir do estudo cinético foram ajustados aos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem, propostos por Ho e McKay (1999), conforme as Equações 3 e 4, respectivamente.

$$\text{Pseudo } 1^{\text{a}} \text{ ordem: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\text{Pseudo } 2^{\text{a}} \text{ ordem: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

onde q_e e q_t são as quantidades adsorvidas (mg.g⁻¹) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; e k_1 (min⁻¹) e k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) são as constantes de adsorção de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem, respectivamente.

4 Resultados da pesquisa

Nesta seção os resultados são apresentados e discutidos a partir de estudos da literatura especializada.

4.1 Caracterização dos materiais

Os resultados para a composição química determinados pela fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 ▶
EDXRF para os materiais.
Fonte: dados da pesquisa

Elementos (%)	Casca do tucumã	CAT-KOH	CAT-H ₃ PO ₄
Mg	0,1879	0,0483	0,0112
Si	0,1976	0,1870	0,0249
P	0,1495	0,0868	2,6640
K	1,0116	20,5900	0,1470
S	0,0167	0,0884	nd*
Cl	0,0788	0,0180	nd*
Ca	0,0920	Nd*	0,0298

* nd = não detectável

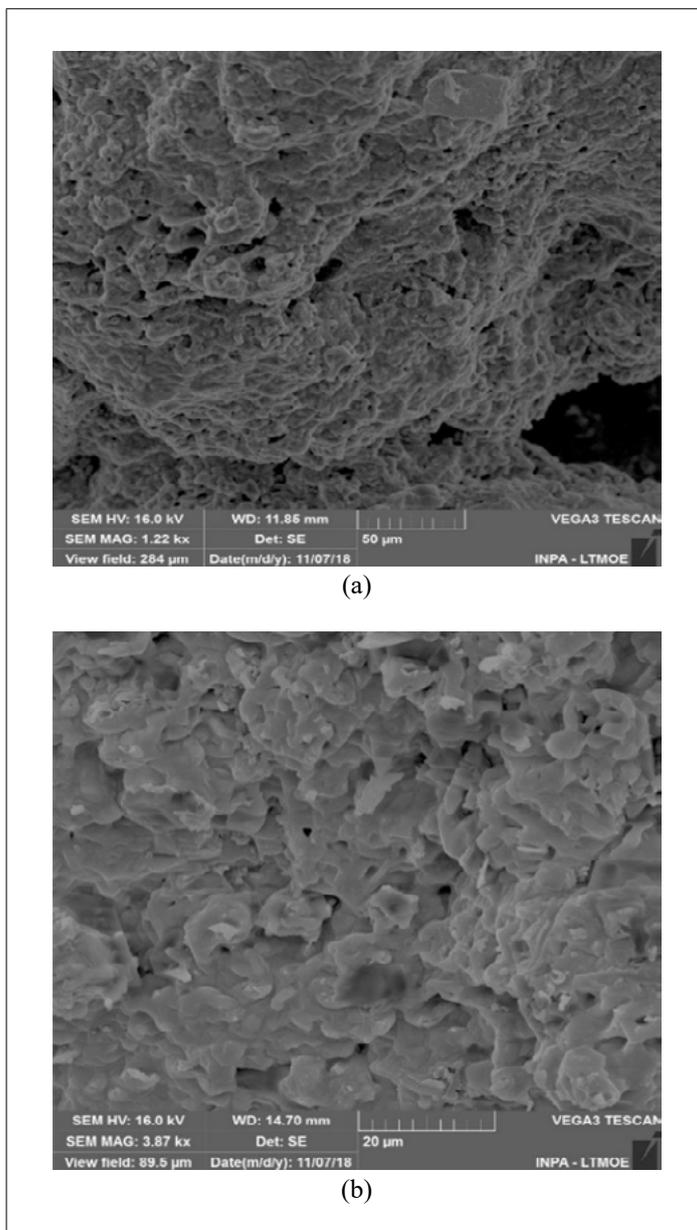
Nas amostras – casca do tucumã e carvão ativado (CAT) com ativantes químicos KOH e H₃PO₄, carbonizados a 600 °C e com granulometria de 0,425 mm –, foram detectados os elementos metálicos, não metálicos e semimetálicos em proporção maior ou igual a 0,01%.

É possível observar que a composição química da casca do tucumã é baseada em vários elementos, com predominância para o potássio (~1,01%), silício (~0,20%), magnésio (~0,19%) e fósforo (~0,15%), corroborando os resultados de Silva *et al.* (2018).

Em relação ao carvão ativado com H₃PO₄, observa-se uma proporção relativamente elevada de fósforo (~2,66%). Essa ocorrência pode ser atribuída a resquício de fósforo do agente ativante empregado na preparação do adsorvente, ou seja, o processo de lavagem do material não foi 100% eficiente para a remoção do ácido fosfórico. Além disso, foram observados também teores consideráveis de potássio, cálcio, silício e magnésio. Do mesmo modo ocorreu com o carvão ativado com KOH, em relação ao qual observou-se uma quantidade alta de potássio (20,59%), devido à presença do ativante utilizado no processo de obtenção do carvão. No que concerne a este adsorvente, foram detectados também teores de silício, enxofre, fósforo, magnésio e cloro.

As morfologias para os carvões ativados produzidos com a utilização de KOH e H_3PO_4 na mesma temperatura de carbonização (600 °C) e com granulometria de 0,425 mm são apresentadas na Figura 1.

Figura 1 ▶
MEV dos
carvões ativados
(a) CAT- H_3PO_4
(b) CAT-KOH.
Fonte: dados
da pesquisa

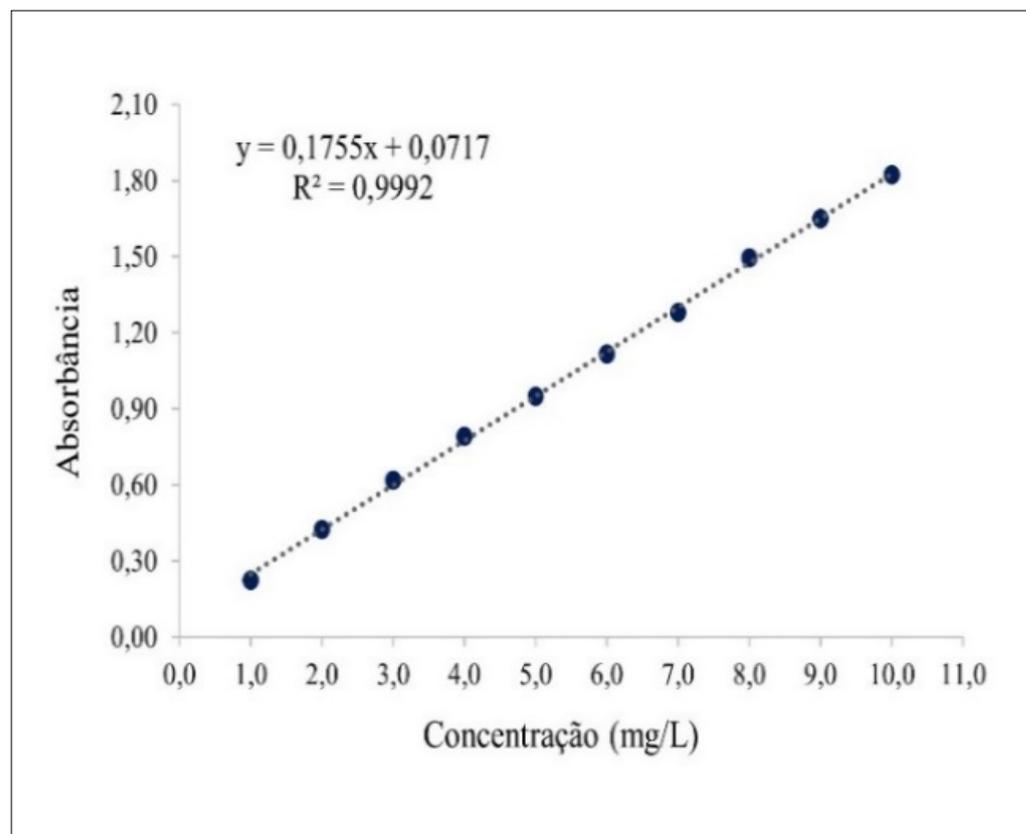


Na Figura 1a observa-se uma porosidade irregular distribuída por toda a estrutura axial e radial, com aspecto esponjoso semelhante a favos de mel, o que confirma a alta capacidade de adsorção para o carvão submetido à ativação com H_3PO_4 (WANG *et al.*, 2013). Já na Figura 1b, o carvão ativado com a utilização da base KOH apresentou uma menor porosidade e uma camada lisa (ACHAW; AFRANE, 2008). É possível observar também, pelas micrografias das Figuras 1a e 1b, a presença de impurezas dispersas de maneira aleatória, relacionadas ao fósforo, para o CAT- H_3PO_4 , e ao potássio, para o CAT-KOH, que não foram completamente removidas nas sucessivas lavagens das amostras dos carvões ativados obtidos da casca do tucumã.

4.2 Efeito das variáveis granulometria, temperatura e ativante na eficiência de remoção do azul de metileno

Inicialmente foi possível construir a curva analítica para o corante através das leituras de absorbância para os ensaios de adsorção em diferentes concentrações, conforme demonstrado na Figura 2.

Figura 2 ►
Curva analítica do corante azul de metileno.
Fonte: dados da pesquisa



A curva obtida foi utilizada na conversão dos valores de absorbância em concentração do corante. A reta ajustada apresentou excelente linearidade com o coeficiente de correlação (R^2) de 0,9992, de modo a ser atribuída uma ótima representatividade dos valores de concentração a serem determinados a partir dessa curva.

Com a aplicação do planejamento experimental, foi possível verificar os efeitos das variáveis (granulometria do adsorvente, temperatura de carbonização e ativante) na resposta (eficiência de remoção do corante da solução). O planejamento foi analisado levando-se em conta o erro entre os dados experimentais, juntamente com um grau de significância para as variáveis igual a 95%. Dessa forma, foram considerados significativos os fatores que apresentaram um p -valor inferior a 0,05.

Os resultados obtidos para a eficiência de remoção através do planejamento fatorial 2^3 com duplicata para o sistema de adsorção do azul de metileno (AM) pelo carvão ativado produzido da casca do tucumã (CAT) estão apresentados na Tabela 4 (próxima página).

Tabela 4 ►

Matriz do planejamento aplicada nos ensaios com o adsorvente obtido das cascas do tucumã.

Fonte: dados da pesquisa

Ensaio	Fator A (Granulometria)	Fator B (Temperatura)	Fator C (Ativante)	% Remoção
1	0,425	500	KOH	99,09
2	0,850	500	KOH	88,76
3	0,425	600	KOH	98,75
4	0,850	600	KOH	95,13
5	0,425	500	H ₃ PO ₄	98,95
6	0,850	500	H ₃ PO ₄	86,35
7	0,425	600	H ₃ PO ₄	99,05
8	0,850	600	H ₃ PO ₄	89,12
9	0,425	500	KOH	89,77
10	0,850	500	KOH	88,64
11	0,425	600	KOH	98,37
12	0,850	600	KOH	95,79
13	0,425	500	H ₃ PO ₄	99,17
14	0,850	500	H ₃ PO ₄	88,01
15	0,425	600	H₃PO₄	99,47
16	0,850	600	H ₃ PO ₄	87,94

O melhor resultado para a eficiência de remoção do corante AM pelo CAT foi obtido no ensaio nº 15, que atingiu 99,47%. Entretanto, o grau de remoção variou de 86,35% a 99,47%, demonstrando a influência dos fatores analisados no processo de adsorção.

Na Tabela 5 (próxima página) são apresentadas as estimativas dos efeitos das variáveis e suas interações, destacando-se os resultados de *p*-valor inferiores a 0,05, que revelam serem estes fatores significantes. De acordo com os dados, é possível afirmar que as variáveis principais de granulometria do adsorvente e de temperatura de carbonização, individualmente, influenciaram no desempenho da remoção do corante azul de metileno pelo adsorvente CAT.

Tabela 5 ►

Estimativa dos efeitos das variáveis e suas interações.

Fonte: dados da pesquisa

Termos	Efeito	Coefficiente	t	p-valor
Constante		93,860	156,54	0,000
Fator A	-7,935	-3,967	-6,62	0,000
Fator B	3,185	1,592	2,66	0,029
Fator C	-0,705	-0,352	-0,59	0,573
Fator AB	1,020	0,510	0,85	0,420
Fator AC	-3,370	-1,685	-2,81	0,023
Fator BC	-2,410	-1,205	-2,01	0,079
Fator ABC	-0,445	-0,222	-0,37	0,720

* Fator A = Granulometria do adsorvente; Fator B = Temperatura de carbonização; Fator C = Ativante químico

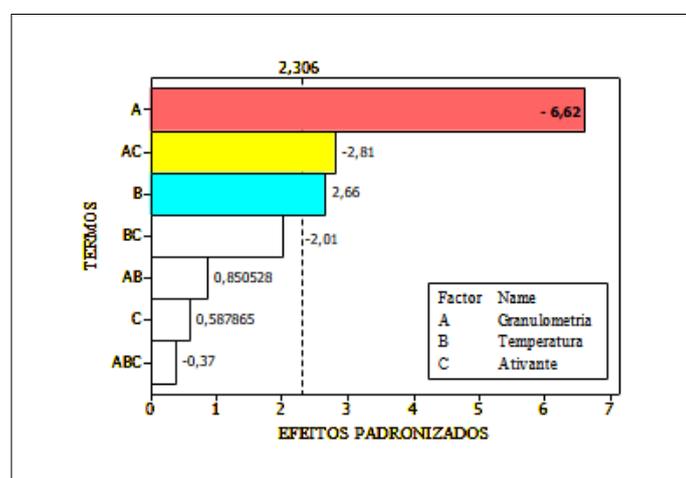
Em relação às interações, apenas o fator AC (granulometria do adsorvente e ativante) revelou influência significativa no processo de adsorção, pois apresentou resultado no intervalo de confiança do método, que é 95%. Esses fatores significativos para o experimento podem ser mais bem visualizados através do gráfico de Pareto.

A Figura 3 traz o diagrama de Pareto, o qual representa, através das colunas, a magnitude da influência dos efeitos principais e suas interações sobre a resposta. A linha vertical pontilhada representa a magnitude dos efeitos que são estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança.

Figura 3 ►

Gráfico de Pareto para a variável resposta (% Remoção) com $p = 0,05$.

Fonte: dados da pesquisa



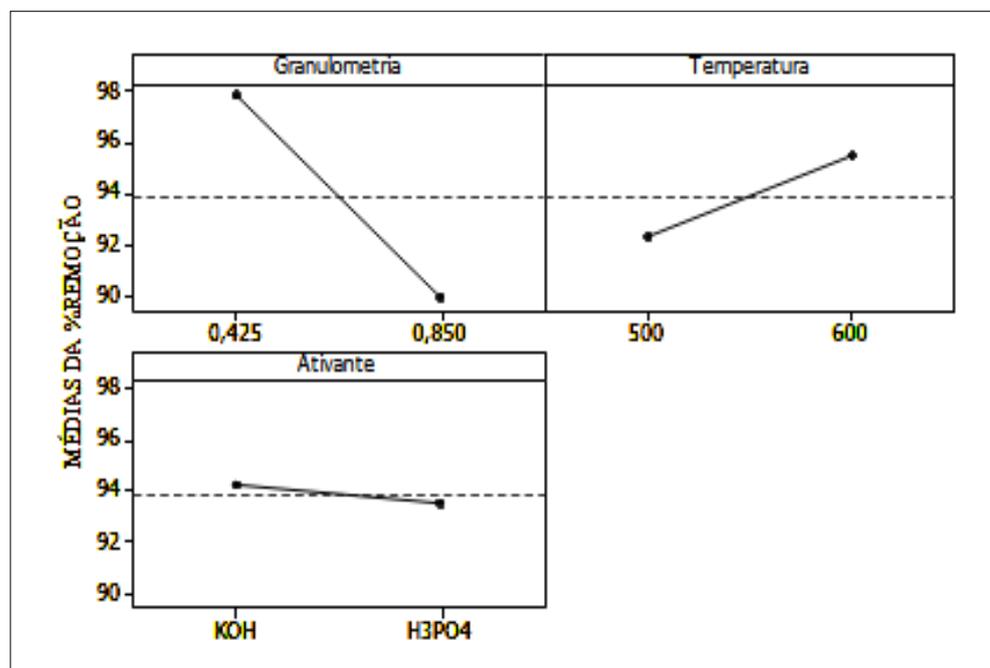
É possível verificar no gráfico de Pareto que os fatores A, AC e B são estatisticamente significativos, pois apresentam valores maiores do que 2,306 ($p = 0,05$), ultrapassando a linha de referência. É possível observar também que o fator A (granulometria do adsorvente) tem um efeito bem superior ao fator B (temperatura de carbonização) – cerca de 2,5 vezes maior.

Em relação ao fator A, é observada uma magnitude de efeito negativo, ou seja, a mudança do menor nível (-1) para o maior nível (+1) provoca uma diminuição da resposta. Esse efeito já era esperado, pois, quanto menor a granulometria do adsorvente,

maior é a superfície de contato. Dessa forma, maior será a interação entre as partículas, resultando em uma maior adsorção. Por outro lado, em relação ao fator B, observa-se uma magnitude de efeito positivo, relacionada diretamente com a cinética de adsorção, pois o aumento da temperatura de carbonização promove a geração de poros no carvão ativado (MUNIANDY *et al.*, 2014).

A Figura 4 apresenta os efeitos principais individualizados, de modo a compreender melhor como a variação dos níveis de um fator afeta a resposta.

Figura 4 ►
Efeitos principais das variáveis para a média da eficiência de remoção do AM pelo CAT.
Fonte: dados da pesquisa



Os gráficos confirmam o perfil apresentado pelo diagrama de Pareto, demonstrando que a granulometria tem uma maior influência (negativa) na resposta, pois seu gráfico possui maior inclinação. Por ser formada por partículas de menor tamanho, a granulometria com melhores resultados (0,425 mm) apresenta maior área superficial, o que significa mais sítios de adsorção disponíveis.

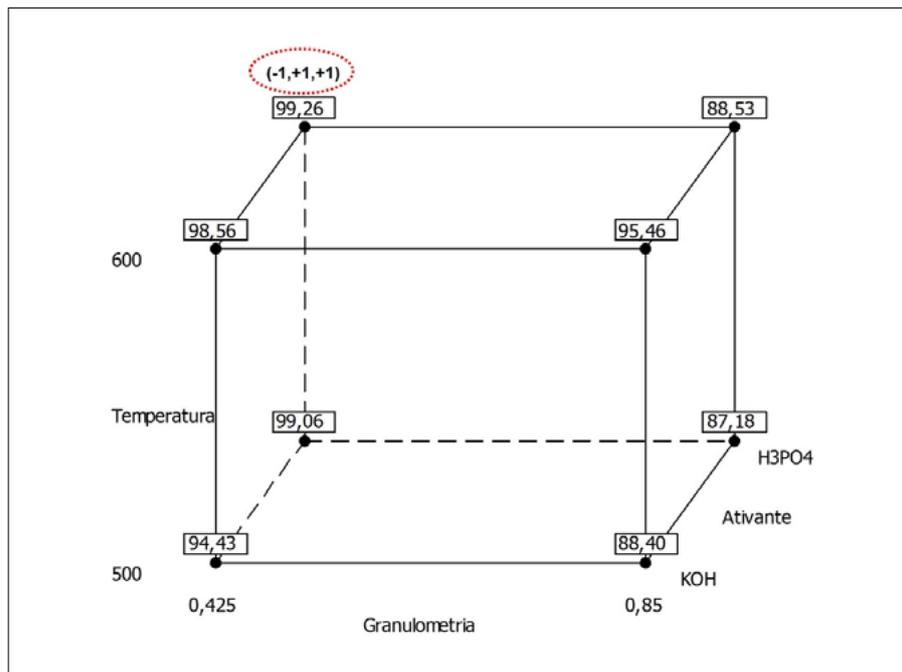
O fator temperatura apresenta um declive considerável, influenciando positivamente na resposta. Já o fator ativante quase não exerce efeito na resposta, apresentando uma pequena influência negativa. Posto isso, definidas as variáveis significativas, pode-se descartar as demais e montar o modelo do processo de síntese do carvão ativado a partir da casca do tucumã. Nesse sentido, utilizando-se os dados destacados na Tabela 5, obtêm-se a Equação 5, sendo: %R a percentagem de remoção do corante; G a granulometria do adsorvente (mm); A o ativante utilizado; e T a temperatura do processo de carbonização ($^{\circ}\text{C}$).

$$\%R = 93,86 - 3,97 G + 1,59 T - 1,69 GA \quad (5)$$

A partir da Equação 5 é possível obter o cubo de resposta, apresentado na Figura 5, que fornece informações do espaço em que a equação é validada.

Figura 5 ►

Gráfico do cubo de resposta das médias ajustadas para a eficiência de remoção do corante.
 Fonte: dados da pesquisa



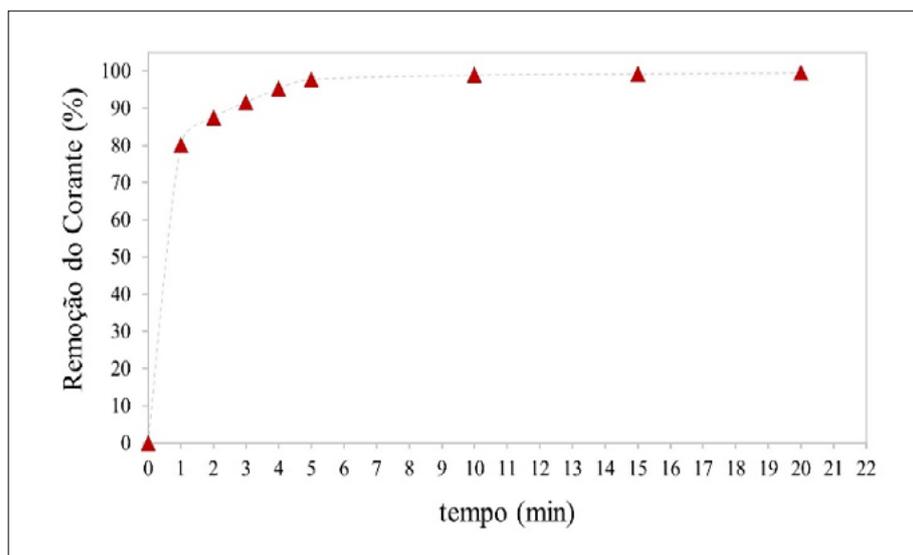
Em relação ao carvão ativado produzido a partir da casca do tucumã (CAT), a média máxima da eficiência de remoção do corante azul de metileno no processo de adsorção ocorre com a combinação correspondente a granulometria do adsorvente no nível inferior (-1) e temperatura de carbonização e ativante no nível mais alto (+1), tendo como valor 99,26%.

4.3 Cinética de adsorção

A Figura 6 apresenta a curva de equilíbrio do processo de adsorção do corante azul de metileno pelo carvão ativado obtido da casca do tucumã com uma granulometria de 0,425 mm, temperatura de carbonização a 600 °C e com a utilização do ativante H₃PO₄, ou seja, para as condições otimizadas obtidas do planejamento experimental em relação a essas variáveis.

Figura 6 ►

Cinética de adsorção do corante sobre o carvão ativado da casca do tucumã.
 Fonte: dados da pesquisa



Verificou-se uma alta capacidade de adsorção nos primeiros 5 minutos do experimento, com valores de 97,70%, sendo possível evidenciar a difusão do corante na camada limite do adsorvente no estado denominado de adsorção rápida. A partir dos 5 minutos, o processo vai atingindo o equilíbrio, em decorrência da difusão interna nos poros da estrutura do carvão ativado (BLOCK *et al.*, 2021).

Depois de 10 minutos observa-se que o aumento da remoção do corante não foi significativo em relação ao tempo de contato, ocasionando estabilização gradual do equilíbrio da adsorção até atingir 20 minutos e obtendo uma eficiência máxima de 99,47%. A capacidade máxima de adsorção do carvão ativado da casca do tucumã foi de 1,981 mg/g. Esse desempenho ocorreu devido ao processo de ligação entre o corante azul de metileno nos sítios ativos e a saturação dos grupos funcionais no adsorvente CAT (KUANG; ZHANG; ZHOU, 2020).

Ramírez Muñoz *et al.* (2017) constataram o equilíbrio de adsorção do azul de metileno em carvões preparados a partir de resíduos de palmeira somente após 120 minutos. Outros trabalhos da literatura especializada também corroboraram os resultados encontrados para a capacidade adsorptiva, porém para concentrações mais elevadas do corante azul de metileno (AYSU; KÜÇÜK, 2015; MIYAH *et al.*, 2018; TANG *et al.*, 2019).

A Tabela 6 apresenta os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante azul de metileno sobre o carvão da casca do tucumã, obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo, assim como os coeficientes de correlação (R^2).

Tabela 6 ►

Parâmetros dos modelos cinéticos da adsorção do corante pelo CAT.
Fonte: dados da pesquisa

Modelo	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	K	R^2
Pseudo 1ª ordem	1,981	1,546	0,210	0,733
Pseudo 2ª ordem	1,981	1,99	231,5	0,999

O melhor ajuste foi confirmado pela proximidade obtida entre os valores de q_e , determinados experimentalmente ($q_{e,exp}$), e os valores de q_e calculados ($q_{e,calc}$) pelos modelos cinéticos. Assim, o modelo matemático da cinética de pseudo 2ª ordem foi o que melhor ajustou os dados experimentais, sugerindo que a etapa limitante do processo de adsorção envolve forças de valência através do compartilhamento ou da troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1999). De acordo com a literatura, o modelo de pseudo 2ª ordem prevê a adsorção do corante em pelo menos dois sítios ativos, sendo esse processo governado por ligações químicas fortes e difíceis de romper (PRAJAPATI; MONDAL, 2020; TANG *et al.*, 2019).

5 Conclusão

Os carvões ativados preparados apresentaram resultados excelentes na adsorção do azul de metileno, indicando o aumento e a formação de poros. O planejamento fatorial obteve resultados significativos sobre o processo de ativação do carvão, de modo que o CAT resultante do ensaio nº 15 (0,425 mm; 600 °C; H₃PO₄) adsorveu quase 100% do corante. Por meio desses dados foi possível investigar e confirmar a influência das variáveis temperatura de carbonização, ativante químico e granulometria do adsorvente e, a partir disso, elaborar um modelo empírico. Com essas informações torna-se

possível adequar os sistemas futuros para o desenvolvimento de adsorventes com maior capacidade de adsorção.

O estudo cinético mostrou que a quantidade máxima adsorvida pelo carvão ativado da casca do tucumã foi de 1,981 mg/g, com eficiência de 99,47%. O adsorvente produzido apresentou uma boa capacidade de remoção para o corante azul de metileno e para as condições experimentais aplicadas; nesse sentido, confirmou-se que a casca do tucumã pode ser uma atrativa opção para a remoção de corantes em efluentes industriais.

Portanto, a biomassa residual amazônica casca do tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) demonstrou ser uma alternativa promissora para a produção de novos adsorventes, tendo em vista a utilização do carvão ativado produzido a partir de resíduos lignocelulósicos, mostrando que é possível diminuir os impactos causados ao meio ambiente e colaborar para o desenvolvimento sustentável.

Agradecimentos

Ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) e à empresa Eternal pelas análises realizadas.

Financiamento

Esta pesquisa recebeu suporte financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) para o seu desenvolvimento.

Conflito de interesses

Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Referências

ACHAW, O.-W.; AFRANE, G. The evolution of the pore structure of coconut shells during the preparation of coconut shell-based activated carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, n. 1-3, p. 284-290, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.001>.

AYSU, T.; KÜÇÜK, M. M. Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from *Ferula orientalis*. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 2273-2284, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-014-0623-y>.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption processes for water treatment and purification**. Cham, Switzerland: Springer, 2017. 249 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>.

BLOCK, I.; GÜNTER, C.; RODRIGUES, A. D.; PAASCH, S.; HESEMANN, P.; TAUBERT, A. Carbon adsorbents from spent coffee for removal of methylene blue

and methyl orange from water. **Materials**, v. 14, n. 14, 3996, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14143996>.

COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 272-285, 2015. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/871>. Acesso em: 11 mar. 2022.

DAWOOD, S.; SEN T. K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1933-1946, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.009>.

HADI, P.; XU, M.; NING, C.; LIN, C. S. K.; MCKAY, G. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 895-906, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.088>.

HASSAN, H. Z.; MOHAMAD, A. A.; ALYOUSEF, Y.; AL-ANSARY, H. A. A review on the equations of state for the working pairs used in adsorption cooling systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 600-609, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.008>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).

JIAN, X.; ZHUANG, X.; LI, B.; XU, X.; WEI, Z.; SONG, Y.; JIANG, E. Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis. **Environmental Technology & Innovation**, v. 10, p. 27-35, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.01.004>.

KUANG, Y.; ZHANG, X.; ZHOU, S. Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification. **Water**, v. 12, n. 2, 587, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/w12020587>.

LAKSACI, H.; KHELIFI, A.; TRARI, M.; ADDOUN, A. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, p. 254-262, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.102>.

LORENZI, H.; NOBLICK, L. R.; KAHN, F.; FERREIRA, E. **Arecaceae (Palmeiras)**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2010. 368 p.

MIYAH, Y.; LAHRICHI, A.; IDRISSE, M.; KHALIL, A.; ZERROUQ, F. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: equilibrium and kinetic studies. **Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 74-81, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.03.006>.

MOHAMMAD-KHAH, M. A.; ANSARI, R. Activated charcoal: preparation, characterization and applications: a review article. **International Journal of Chemistry**

& **Technology Research**, v. 1, n. 4, p. 859-864, 2009. Disponível em: [https://sphinxσαι.com/CTVOL4/ct_pdf_vol_4/CT=10%20%20\(859--864\).pdf](https://sphinxσαι.com/CTVOL4/ct_pdf_vol_4/CT=10%20%20(859--864).pdf). Acesso em: 22 mar. 2022.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. R. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 6. ed. Rio de Janeiro. LTC, 2016. 652 p.

MUNIANDY, L.; ADAM, F.; MOHAMED, A. R.; NG, E.-P. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 197, p. 316-323, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.06.020>.

ODUBIYI, O. A.; AWOYALE, A. A.; ELOKA-EBOKA, A. C. Wastewater treatment with activated charcoal produced from cocoa pod husk. **International Journal of Environment and Bioenergy**, v. 4, n. 3, p. 162-175, 2012. Disponível em: <https://modernscientificpress.com/Journals/downloadFile.aspx?gkN1Z6Pb60HNQPymfPQIZOvOz7KgjjeU4y3KCzHbx2RQAFsHh/ocdhgKpygnEAdob>. Acesso em: 28 ago. 2022.

PEDROZA, M. M.; SOUSA, J. F.; VIEIRA, G. E. G.; BEZERRA, M. B. D. Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1kg/h rotating cylinder reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 11, p. 108-115, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.009>.

PRAJAPATI, A. K.; MONDAL, M. K. Comprehensive kinetic and mass transfer modeling for methylene blue dye adsorption onto CuO nanoparticles loaded on nanoporous activated carbon prepared from waste coconut shell. **Journal of Molecular Liquids**, v. 307, 112949, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112949>.

RAMÍREZ MUÑOZ, A. P.; GIRALDO, S.; FLÓREZ YEPES, E.; ACELAS SOTO, N. Y. Preparación de carbón activado a partir de residuos de palma de aceite y su aplicación para la remoción de colorantes. **Revista Colombiana de Química**, v. 46, n. 1, p. 33-41, 2017. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v46n1.62851>.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New Brunswick: Wiley, 1984. 453 p.

SALES, P. F.; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. 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**, v. 7, n. 4, p. 1174-1188, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150066>.

SANTANA, J. S.; SANTOS, B. R.; RESENDE, B. O. Utilização da casca de banana como bioissorvente para adsorção de metais pesados viabilizando sua utilização em águas residuárias da indústria galvânica. **INOVAE – Journal of Engineering, Architecture and Technology Innovation**, v. 8, p. 143-157, 2020. Disponível em: <https://revistaseletronicas.fmu.br/index.php/inovae/article/view/2169>. Acesso em: 1 abr. 2022.

SHANLEY, P. O.; MADINA, G. **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**. Belém: CIFOR: Imazon, 2005. 300 p.

SILVA, C. C.; FREITAS, L. A. A.; ALBUQUERQUE, J. V. M.; OLIVEIRA, F. A. Elemental chemistry composition of *Astrocaryum aculeatum* Meyer (*arecaceae*) using EDXRF methods. **International Journal of Applied Science - Research and Review**, v. 5, n. 3, p. 1-6, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.21767/2394-9988.100080>.

SILVA, M. S. P.; RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; NASCIMENTO, R. F. Influência do método de preparo da casca do coco verde como biossorbente para aplicação na remoção de metais em soluções aquosas. **Revista DAE**, n. 193, p. 66-73, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.4322/dae.2014.114>.

SOUZA, C. D. R.; SILVA, K. C. Energy potential of waste from Brazil nut (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) for production of activated carbon. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 2, e53310212698, 2021. DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i2.12698>.

SOUZA, E. S.; SOUZA, E. S.; ALMEIDA, M. M.; VIEIRA, F. F.; LUIZ, M. R.; SOUZA, N. C.; ARAÚJO, H. W. C.; FERREIRA, W. B. Utilização da farinha da casca de laranja como bioadsorbente em efluentes têxteis. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 60101-60109, 2020. DOI: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n8-430>.

SWARNALAKSHMI, K. S.; CHINNAIYAN, P.; NIVETHA, S.; NAIR, A. S. Use of rice husk ash as an adsorbent to remove contaminants in water and comparison with advanced oxidation process: a study. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 11, Part 3, p. 24248-24257, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.220>.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25-48, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.

TANG, Y.; ZHAO, Y.; LIN, T.; LI, Y.; ZHOU, R.; PENG, Y. Adsorption performance and mechanism of methylene blue by H_3PO_4 - modified corn stalks. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 6, 103398, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103398>.

VALENÇA, R. M.; MACÊDO, W. V.; RODRIGUES, C. C.; NÓBREGA, S. W. Adsorção de fluoreto em solução aquosa e em água de abastecimento em carvão ativado à base de casca de castanha-do-Brasil. **Revista Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 44-54, 2017. Disponível em: <http://ferramentas.unipinhal.edu.br/engenhariaambiental/viewarticle.php?id=1496>. Acesso em: 11 mar. 2022.

WANG, X.; LI, D.; LI, W.; PENG, J.; XIA, H.; ZHANG, L.; GUO, S.; CHEN, G. Optimization of mesoporous activated carbon from coconut shells by chemical activation with phosphoric acid. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 6184-6195, 2013. Disponível em: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/optimization-of-mesoporous-activated-carbon-from-coconut-shells-by-chemical-activation-with-phosphoric-acid/>. Acesso em: 11 mar. 2022.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.