



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

CENTRO DE TECNOLOGIA - CTEC

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA



ELVIO NASCIMENTO DE OLIVEIRA

ADSORÇÃO DA CAFEÍNA EM CARVÃO ATIVADO DA FOLHA DE COQUEIRO

(Cocos nucifera L.)

Maceió - AL

2020

ELVIO NASCIMENTO DE OLIVEIRA

ADSORÇÃO DA CAFEÍNA EM CARVÃO ATIVADO DA FOLHA DE COQUEIRO
(Cocos nucifera L.)

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Dr^a. Sandra Helena Vieira de Carvalho.

Coorientador: Dr. Mozart Daltro Bispo.

Maceió - AL

2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

- O48a Oliveira, Elvio Nascimento de.
Adsorção da cafeína em carvão ativado da folha de coqueiro (*Cocos nucifera* L.) /
Elvio Nascimento de Oliveira. – 2020.
81 f. : il. ; figs. ; tabs. color.
- Orientadora: Sandra Helena Vieira de Carvalho.
Coorientador: Mozart Daltro Bispo.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de
Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. Maceió, 2020.
- Bibliografia: f. 66-81.
1. Poluentes emergentes. 2. Cafeína. 3. Pirólise. 4. Carvão ativado. 5.
Cinética de adsorção. I. Título.

CDU: 544.723.2

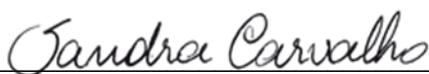
ELVIO NASCIMENTO DE OLIVEIRA

ADSORÇÃO DA CAFEÍNA EM CARVÃO ATIVADO DA FOLHA DE COQUEIRO
(*Cocos nucifera L.*)

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em: Maceió, 30 de junho de 2020

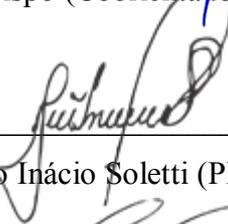
BANCA EXAMINADORA



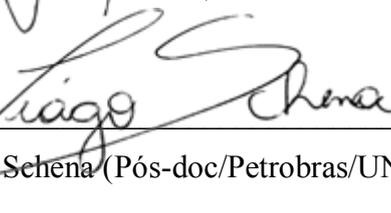
Prof^a Dr^a. Sandra Helena Vieira de Carvalho (Orientadora – PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Mozart Daltro Bispo (Coorientador – PNP/PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Tiago Schena (Pós-doc/Petrobras/UNIT)



Prof. Dr. Rodolfo Junqueira Brandão (CTEC/UFAL)

*Dedico esta vitória a meus pais, Elio e Maria das
Dores; a minha esposa, Érica; a meus filhos, Stelinha,
João Pedro e Letícia e ao meu sogro querido
Sebastião Antônio, que mesmo lá no céu agora, ainda
me ilumina com seu jeito sábio e sorriso fácil.*

AGRADECIMENTOS

Nesse momento onde a satisfação pelo término de um trabalho árduo e satisfatório nos toma, é comum falarmos de todas as pessoas que nos ajudaram na caminhada, mas sair do óbvio nesse caso, implicaria, na reta final, ser tomado pelo fardo do esquecimento e até mesmo do desmerecimento.

Então, obrigado Deus por me escutar nas horas de desabafo e também por me perdoar pelos poucos momentos que dediquei a agradecer pelas graças e notas alcançadas. Obrigado aos meus colegas de classe, a turma do PPGEQ 2018/1, pela forma como conseguiram explorar minhas potencialidades sem deixar que minhas fraquezas ganhassem evidência.

Obrigado aos meus professores. Aqui não farei menção honrosa sob pena de não dar o devido destaque a alguém.

Obrigado aqueles que abraçaram esse trabalho junto comigo, Profª. Sandra, Prof. Mozart, Prof. João Inácio, Jorge, Natiel, Daniely, Daniel, Samara, Kléber, Claine, Lucas, Alex e Ianara.

Obrigado aos amigos pela paciência e por compreender minhas ausências.

Obrigado aos meus pais pelos fundamentos e apoio sempre irrestritos.

Obrigado aos meus filhos, Stelinha, João Pedro e Letícia pela força, pelos sorrisos e abraços que me fizeram por vezes desistir de desistir.

E, um obrigado especial a minha esposa Érica, pela forma sempre amorosa e compreensiva que lidou com as adversidades que passamos nesse período de muita renúncia. Te amo Érica, e obrigado (outra vez).

“Não se deve ir atrás de objetivos fáceis, é preciso buscar o que só pode ser alcançado por meio dos maiores esforços. O impossível existe até que alguém duvide dele e prove o contrário.”

Albert Einstein

RESUMO

O crescente aumento populacional proporciona também o aumento do consumo de compostos químicos, falta de recursos e critérios para tratamento dos resíduos gerados aponta para um crescente acúmulo dos poluentes emergentes no meio ambiente, dentre eles, destaca-se a cafeína. Resíduo da cocoicultura, as folhas do coqueiro *Cocos nucifera L.*, são utilizadas neste trabalho para a produção de biocarvão pelo processo de pirólise a 500 °C após análise desta biomassa por termogravimetria (TGA). O biocarvão gerado é ativado com carbonato de potássio (K_2CO_3) para ser usado como adsorvente da cafeína em meio aquoso. A análise de difração de raio (DRX) realizada no carvão ativado aponta para uma estrutura predominantemente amorfa e o estudo do pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}) apresentou o valor de 7,9. Na Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) o adsorvente em estudo apresentou a predominância de mesoporos, da ordem de 45,48 nm e uma área superficial de 678,03 m²/g, dados bastante aceitáveis quando comparados a outros processos e biomassas principalmente pelo tempo e temperatura necessário para o equilíbrio (40 minutos e 30 °C). Usando recursos estatísticos para ajuste dos experimentos a modelos definidos na literatura, a cinética de adsorção sugere um processo em pseudo-segunda ordem onde a difusão intrapartícula pode ser desprezada, as isotermas de adsorção foram ajustadas para o modelo de Redlich-Peterson e uma curva tipo L no modelo proposto por Giles, ambos os modelos definindo que a diferença de concentração entre adsorvente e adsorvato regem o processo. Os parâmetros termodinâmicos calculados nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C resultaram num sistema onde a energia livre de Gibbs (ΔG°) com valores negativos define que a adsorção ocorre de forma espontânea e a entalpia (ΔH°) com o valor de - 28,35 kJ/mol para um processo regido por adsorção física.

Palavras-chaves: Pirólise, poluentes emergentes, isotermas de adsorção, área superficial, cinética de adsorção.

ABSTRACT

The population growth also provides an increase in the consumption of chemical compounds, lack of resources and criteria for treating the generated waste points out to an increasing accumulation of emerging pollutants in the environment, among which, caffeine stands out. Residue from coconut cultivation, the leaves of the coconut palm *Cocos nucifera* L, are used in this work for biochar production through pyrolysis process at 500 °C and later analysis of this biomass by thermogravimetry (TGA). The biochar generated were activated with potassium carbonate (K_2CO_3) to be used as an adsorbent for caffeine in aqueous media. The ray diffraction analysis (XRD) performed on activated shows a predominantly amorphous structure and the study of pH at the zero charge point (pH_{PZC}) showed a value of 7.9. In the nitrogen adsorption by the Brunauer, Emmett and Teller (BET) method, the adsorbent under study showed a predominance of mesopores, in the order of 45.48 nm and a surface area of 678.03 m²/g, which are quite acceptable data when compared to other processes and biomasses mainly for the time and temperature necessary for the equilibrium, 40 minutes and 30 °C. Using statistical tools to adjust the experiments to models defined in the literature, the adsorption kinetics suggests a pseudo-second order process where the intraparticle diffusion can be neglected, the adsorption isotherms were adjusted for the Redlich-Peterson model and a type L curve in the model proposed by Giles, both models defining that the difference in concentration between adsorbent and adsorbate controls ou conduct the process. The thermodynamic parameters calculated at temperatures of 30, 40 and 50 °C resulted in a system where the Gibbs free energy (ΔG°) with negative values defines that the adsorption occurs spontaneously and the enthalpy (ΔH°) with the value of - 28 , 35 kJ / mol for a process governed by physical adsorption.

Keywords: Pyrolysis, emerging pollutants, adsorption isotherms, surface area, adsorption kinetics.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Absorbância
AIC	Critério de Informação de Akaike
a	Constante da isoterma de Redlich-Peterson (L/mg) ^β
AIC	Critério de Informação de Akaike
ARE	Erro Médio Relativo
β	Expoente do modelo de Redlich-Peterson
BET	Adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller
C0	Concentração inicial da solução (mg/L)
CO ₂	Dióxido de carbono
DRX	Difração de raio X
DTG	Análise térmica diferencial
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HCl	Ácido Clorídrico
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K ₂ CO ₃	Carbonato de Potássio
KOH	Hidróxido de potássio
k ₁	Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min ⁻¹)
k ₂	Constante cinética de pseudo-segunda ordem (g/mg.min)
K _F	Constante de Freundlich (mg/L)(L/g) ^{1/n}
K _L	Constante de Langmuir (L/mg)
K _R	Constante de Redlich-Peterson (mg/L)
K _S	Constante de Sips (L/mg)
LASSOP	Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos
LSCat	Laboratório de Síntese de Catalisadores
m	Massa do adsorvente (g)
ms	Expoente do modelo da isoterma de Sips
n	Fator de heterogeneidade da isoterma de Freundlich
NaOH	Hidróxido de Sódio
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH _{PZC}	pH no ponto de carga zero
PCS	Poder Calorífico Superior

q_e	Quantidade da espécie analítica adsorvida no equilíbrio (mg/g)
q_{max}	Capacidade de adsorção máxima do adsorvente (mg/g)
r_L	Fator de separação;
r^2	Coefficiente de correlação
$r^2_{ajustado}$	Coefficiente ajustado de correlação
TGA	Análise Termogravimétrica
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UV	Ultravioleta
V	Volume da solução (L)
$ZnCl_2$	Cloreto de zinco
ZCL	Zeólitas de cinzas leve
ZCP	Zeólitas de cinzas pesada de carvão
ΔG°	Energia livre de Gibbs;
ΔH°	Entalpia;
ΔS°	Entropia;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de publicações científicas abordando o tema “poluentes emergentes” ..	14
Figura 2: Visão geral das aplicações do bio-óleo.	20
Figura 3: Grupos funcionais encontrados na superfície do biocarvão.	20
Figura 4: Estrutura dos poros no carvão ativado.	21
Figura 5: Classificação das isotermas de adsorção.	26
Figura 6: Amostras usadas.	33
Figura 7: Desenho esquemático da unidade de pirólise. Termopares, T1 e T2; reator, R; condensadores, C1, C2 e C3; coletores, CB1, CB2 e CB3; bomba a vácuo, VP.	35
Figura 8: Desenho esquemático das etapas de ativação do biocarvão.	36
Figura 9: Reator experimental de ativação.	36
Figura 10: Curva de Adsorção/Dessorção de acordo com a IUPAC.	38
Figura 11: Sistema de classificação de isotermas.	41
Figura 12: Análise termogravimétrica da folha do coqueiro.	44
Figura 13: Análise termogravimétrica da madeira de eucaliptos.	45
Figura 14: Difratoograma do carvão ativado da folha de coqueiro.	46
Figura 15: Difratoogramas de carvão da casca de coco (a), do carvão ativado da semente de maracujá e do carvão ativado comercial (b).	47
Figura 16: Resultado do teste de pH no ponto de carga zero para o biocarvão ativado da folha de coqueiro.	48
Figura 17: Curva de Adsorção/Dessorção do biocarvão ativado da folha de coqueiro.	51
Figura 18: Curva de calibração Multi Spec 1501.	52
Figura 19: Curva de calibração UV 1800.	53
Figura 20: Quantidade de cafeína adsorvida em biocarvão ativado de folhas de coqueiro (<i>Cocos nucifera</i> L.) em função do tempo e ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ($C_0 = 75$ e 125 mg.L^{-1}).	54
Figura 21: Modelo de difusão intrapartícula Weber-Morris para cafeína adsorvida em biocarvão ativado de folhas de coqueiro (<i>Cocos nucifera</i> L.).	55
Figura 22: Concentração de cafeína adsorvida por biocarvão ativado de folhas de coqueiro (<i>Cocos nucifera</i> L.) no equilíbrio em função da concentração inicial ($C_0 = 75$ a 145 mg/L) sob diferentes temperaturas, 30°C (A), 40°C (B) e 50°C (C).	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Presença da cafeína em águas de mananciais e tratadas no Brasil.	16
Tabela 2: Composição química de subprodutos do coqueiro.	18
Tabela 3: Características químicas do bio-óleo de biomassa vegetal.	19
Tabela 4: Fator de separação e tipo de isoterma.	27
Tabela 5: Produtos medidos da pirólise da folha de coqueiro.	43
Tabela 6: Rendimento da pirólise da folha de coqueiro.	43
Tabela 7: Resultados da análise de adsorção de nitrogênio pelo método BET.	48
Tabela 8: Comparativo de tamanho dos poros de alguns adsorventes.	49
Tabela 9: Comparativo de áreas superficiais de diversas biomassas.	50
Tabela 10: Parâmetros cinéticos do teste de adsorção rápida.	52
Tabela 11: Parâmetros cinéticos obtidos dos ajustes dos dados experimentais da adsorção de cafeína em carvão aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.	53
Tabela 12: Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.	59
Tabela 13: Comparativo de adsorção máxima de algumas biomassas.	60
Tabela 14: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de cafeína em biocarvão ativado da folha de coqueiro (<i>Cocos nucifera</i> L.).	61

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVOS.....	12
2.1. Objetivo Geral	12
2.2. Objetivos Específicos.....	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 Poluentes Emergentes	14
3.2 Biomassa Residual - <i>Cocos nucifera</i> L.....	17
3.3 Processos de conversão termoquímica (Pirólise)	18
3.4 Carvão ativado	21
3.5 Adsorção: Cinética e equilíbrio	23
3.6 Isotermas de Adsorção	25
3.7 Parâmetros Termodinâmicos	29
3.8 Avaliações Estatísticas	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 Coleta e Caracterização da Biomassa	33
4.2 Pirólise	34
4.3 Ativação do Biocarvão.....	35
4.4 Caracterização do Biocarvão Ativado (Adsorvente)	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1 Cálculo do rendimento da pirólise	43
5.2 Análise Termogravimétrica	44
5.3 Caracterização do Biocarvão Ativado (Adsorvente)	46
5.4 Estudo de Adsorção	51
5.5 Parâmetros Termodinâmicos	60
6. CONCLUSÕES	63
7. REFERÊNCIAS	66

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento populacional a demanda por produtos farmacêuticos, agroindustriais, beleza, plastificantes, acaba gerando um crescente acúmulo de poluentes emergentes no meio ambiente, que tem difícil detecção e tratamento (ANASTOPOULOS *et al.* 2020).

Segundo Santos (2019), os poluentes emergentes referem-se a compostos químicos encontrados em efluentes urbanos e industriais, sendo provenientes de uma variedade de produtos comerciais como de higiene pessoal, hormônios sintéticos, agrotóxicos e fármacos. Silveira (2015) destaca a cafeína como sendo um composto resistente aos tratamentos de água convencionais e integrante do grupo de contaminantes emergentes. Os sistemas convencionais de tratamento de efluentes são tecnologicamente limitados para a completa remoção destes compostos, o que torna útil o estudo de outros processos que possibilitam esta remoção (MEILI, *et al.*, 2017).

O uso de resíduos bem como a necessidade de agregar valor a um determinado produto são ideais cada vez mais difundidos e almejados na sociedade atual, desta forma, estas ações acabam fortalecendo a cultura deste produto. Bispo (2018) analisou os diversos tipos de resíduos gerados pela indústria do cultivo do coco (*Cocos nucifera* L.). Em Anastopoulos (2020) diversos contaminantes emergentes são descritos e, assim como em Bispo (2018) não são observados estudos para a biomassa da folha de coqueiro como adsorvente.

Em geral, as cascas do coco, folhas e cachos do coqueiro são descartadas em lixões ou queimados (SILVA e JERÔNIMO, 2012). No Brasil, as folhas do coqueiro em 2017, representaram 637 mil toneladas de resíduos (NUNES, 2018), onde os principais problemas são o acúmulo desses resíduos, descarte inadequado e tempo para decomposição (8-12 anos) (CABRAL, 2015).

Considerando a viabilidade econômica e o aproveitamento dos principais resíduos da região Nordeste do Brasil, este trabalho tem como objetivo o biocarvão do resíduo da folha do coqueiro produzido por pirólise a vácuo e ativado com Carbonato de Potássio (K_2CO_3). São definidas as características do produto gerado como adsorvente da cafeína, corroborando para seu aproveitamento e agregando valor a este resíduo.

OBJETIVOS

CAPÍTULO II

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Produzir e caracterizar o biocarvão ativado proveniente da folha do coqueiro via pirólise a vácuo e avaliar a sua capacidade adsortiva frente à cafeína.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar a biomassa residual (folha do coqueiro) por termogravimetria (TGA);
- Produzir biocarvão a partir das folhas do coqueiro por pirólise a vácuo;
- Ativar quimicamente o biocarvão utilizando carbonato de potássio, K_2CO_3 ;
- Caracterizar o biocarvão ativado por Difração de raio X (DRX); adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET); e, pH no ponto de carga zero, (pH_{PZC}).
- Avaliar a adsorção da cafeína pelo biocarvão ativado com carbonato de potássio, por meio de estudos cinético e isotérmico.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO III

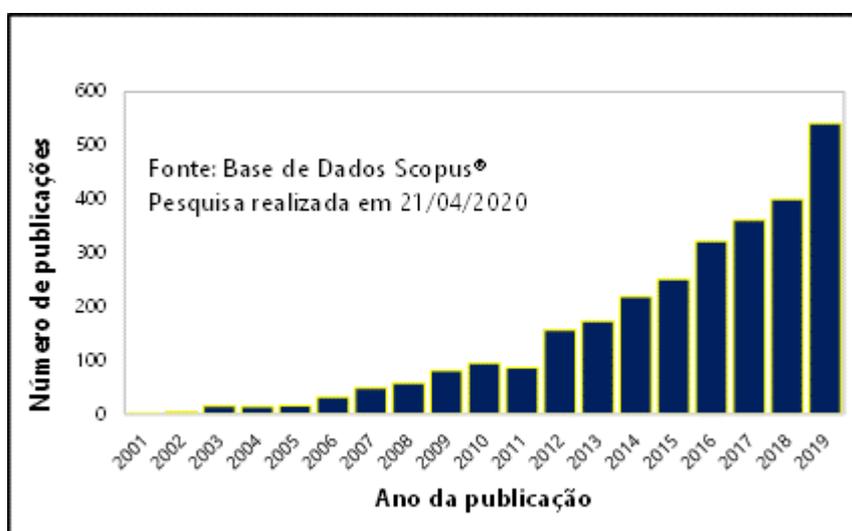
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poluentes Emergentes

Os poluentes emergentes são definidos como micropoluentes, encontrados em concentrações baixíssimas (micro ou nanogramas por litro e ou Kg) em diferentes matrizes biológicas de ocorrência natural, mas, na maioria das vezes, de uso exclusivo antropogênico (SILVA et al., 2016). No entanto, devido á constante exposição destes poluentes ao ecossistema terrestre, aquático e por consequência, a saúde humana, existe uma grande preocupação em relação aos possíveis efeitos deletérios causados por estes compostos, visto que, não existem serviços de monitoramento ambiental para os mesmos (REIS FILHO et al., 2007).

Desta forma, aumentou consideravelmente a necessidade do estudo dos poluentes emergentes. Uma pesquisa realizada na base de dados Scopus[®], apresentada na Figura 1 aponta o comportamento exponencial destes estudos até o ano de 2019. É importante destacar, que até abril de 2020 a mesma base de dados já apresenta 257 resultados, o que no mínimo confirma esta tendência. Nestes estudos, a análise simultânea de vários compostos tem ganhado grande destaque, por meio da criação e aplicação de métodos genéricos conhecidos como multiclases ou multirresíduos (REIS FILHO et al., 2007; MONTAGNER et al., 2017; LIMA et al., 2019). Silva et al. (2016), concluíram que no esgoto doméstico são encontrados cerca de 47 compostos com destaque para os bifenóis, codeína, coprostanol, cafeína, colesterol, antioxidantes, detergentes não biodegradáveis, fragrâncias e desinfetantes.

Figura 1 – Número de publicações científicas abordando o tema “poluentes emergentes”



Fonte: Autor, 2020.

A cafeína está presente em muitos medicamentos: analgésicos, anti-histamínicos, pílulas dietéticas, remédios para resfriado e estimulantes da atividade psicofísica. Em doses menores tem efeito estimulante, em doses maiores causa diminuição da atividade de células nervosas e em doses muito altas pode causar até a morte (ANASTOPOULOS et al., 2020). A ação da cafeína no organismo acelera atividade cardíaca e aumenta a pressão sanguínea, mas, esses efeitos passam entre 3 e 6 horas sendo que existem relatos de fadiga, depressão e diminuição da capacidade de trabalhar. Uma dose potencialmente tóxica é considerada superior a 10 mg/ kg (DE OLIVEIRA et al., 2019).

O alto consumo de cafeína aumenta a concentração deste composto em diversas matrizes ambientais, uma vez que os tratamentos convencionais das estações de tratamento não são capazes de removê-la completamente. Desse modo, a presença deste composto nos corpos d'água ocorre, principalmente, por via antrópica. Sendo assim, técnicas capazes de eliminar este composto do meio ambiente têm sido vastamente pesquisadas (DE MARIA; MOREIRA, 2007; FERNANDES, 2016; FRANÇOIS et al., 2016; MONTAGNER et al., 2017). O processo de absorção da cafeína no organismo e distribuição para o sistema nervoso central ocorre rapidamente (MONTAGNER et al., 2017). No organismo, esse composto é altamente metabolizado. No entanto, a presença da cafeína no esgoto ocorre em altas concentrações (até mg L⁻¹), embora apenas 3% da quantidade ingerida é excretada pela urina, mas, a quantidade que chega ao meio ambiente por outras vias é suficiente para ser detectada por meio de técnicas analíticas simples (FERNANDES, 2016).

Neste sentido, Montagner et al. (2017) avaliando contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil, concluíram que existem muitos compostos diferentes (tanto de origem antrópica como de ocorrência natural) presentes em baixas concentrações, no entanto, poucos deles ocorrem em concentrações maiores que microgramas por litro. François et al. (2016) efetuaram a remoção de cafeína através de sua adsorção em carvão ativado e constataram que esse método se mostrou eficiente e de baixo custo.

Em Silveira (2015), o pesquisador Wilson Figueiredo Jardim, autor do livro “Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil” (2014), traz dados sobre a presença da cafeína na água, classificando a cafeína como um “contaminante emergente”. Segundo essa pesquisa, a cafeína foi encontrada nos mananciais, sendo proveniente do esgoto doméstico. O pesquisador classifica a cafeína como um “composto resiliente”, se tornando uma impressão digital química da ação antrópica.

Os dados da Tabela 1 mostram as capitais em que foram encontrados níveis de cafeína em águas de mananciais e tratadas no Brasil. Os dados da Tabela 1 apontam valores elevados

para algumas cidades, tais como Porto Alegre e Campo Grande em relação a cidade de São Paulo, visto que esta última tem aproximadamente 12 vezes mais habitantes que as duas primeiras. Uma das razões desta grande diferença pode estar na forma de tratamento dos efluentes.

Tabela 1 – Presença da cafeína em águas de mananciais e tratadas no Brasil.

Ranking	Capital	Cafeína média (ng/l)	Mínimo (ng/l)	Máximo (ng/l)	Pontos amostrais
1º	Porto Alegre	2257	1342	2769	3
2º	Campo Grande	900	6	1793	2
3º	Cuiabá	222	9	629	3
4º	Belo Horizonte	206	8	599	3
5º	Vitória	196	157	267	3
6º	Teresina	188	180	196	2
7º	Curitiba	116	25	167	3
8º	São Paulo	107	38	198	3
9º	Belém	82	51	133	3
10º	Goiânia	56	41	70	2
11º	Natal	53	8	98	2
12º	João Pessoa	40	5	74	2
13º	Rio de Janeiro	31	26	36	2
14º	Brasília	31	11	62	6
16º	Florianópolis	19	8	19	1
17º	Salvador	16	7	34	3
18º	São Luis	8	4	12	2
19º	Recife	4	<ld	8	4
20º	Fortaleza	2	<ld	5	4

Fonte: INCTAA, 2013.

Ainda segundo Jardim, o serviço público não tem condições de legislar sobre centenas de compostos que são depositados nos esgotos e que são prejudiciais à nossa saúde. Por esta razão, a comunidade científica busca por substâncias indicadoras, ou seja, um composto que possa apontar o risco da exposição a algumas classes de produtos. Nesse contexto temos a cafeína, um excelente indicador por estar associado a compostos com atividade estrogênica que podem alterar o metabolismo hormonal do ser humano (SILVEIRA, 2015).

Sendo assim, pesquisadores vem buscando e aprimorando novas tecnologias para remover os principais poluentes emergentes. Neste contexto a biomassa de resíduos industriais vem se destacando como uma promissora fonte de produtos e materiais que podem ser utilizados para mitigação dos poluentes emergentes.

3.2. Biomassa Residual - *Cocos nucifera* L

A biomassa residual pode ser classificada em três grupos, de acordo com sua origem (BLEY, et al., 2009).

- › Resíduos agrícolas ou agroindustriais
- › Resíduos florestais
- › Resíduos biogênicos (resíduos municipais)

Os resíduos agroindustriais se destacam dentre os três grupos apresentados por possuírem uma ampla gama de aplicações industriais que potencializam seu uso.

O coqueiro (*Cocos nucifera* L.) planta monocotiledônea, pertencente à família *Palmae*, originária do Sudeste Asiático é considerada uma das culturas mais disseminadas no mundo, sendo encontrada em praticamente todos os continentes (ANDRADE et al., 2004). Em 2017, a área colhida de coco foi 12,339 milhões de hectares, produzindo 61,10 milhões de toneladas em mais de 90 países. A Indonésia é o maior produtor mundial de coco, seguida pelas Filipinas e Índia. Esses países respondem por 72,6% e 72,8% da área e produção mundial, respectivamente (FAOSTAT, 2018). A produção brasileira de coco é de aproximadamente 2 bilhões de frutos ao ano, em uma área de 280 mil hectares. A produção do estado de Alagoas é de aproximadamente 75 milhões de coco ao ano (IBGE, 2017).

No Brasil, o coqueiro foi introduzido pelos portugueses, por volta de 1553, em meados do século XVI, inicialmente no estado da Bahia, em seguida para o litoral nordestino e para o restante do país (SANTOS, 2016). O coqueiro é considerado uma das espécies perenes de maior importância econômica e social no mundo, devido principalmente a geração de empregos diretos e indiretos relacionados ao cultivo e comercialização de seu fruto (CAMBUI et al., 2007).

Um coqueiro adulto possui aproximadamente 30 metros de altura, com folhas de até 3 metros, seu tronco é constituído de fibras e seu fruto possui formato oval. O coqueiro gera cerca de 200 produtos e subprodutos, podendo ser utilizado de 360 maneiras diferentes. De acordo com o Sindicato dos Produtores de coco, o plantio dos três principais tipos se dá em torno de 70% para o coco gigante, 20% para o coco anão e 10% para o tipo híbrido (FONTANELE, 2005).

Na cultura do coco, é necessário um processo chamado “limpa” do coqueiro, no qual em média 12 folhas são perdidas por ano (NUNES, 2018). Em 2017, foram destinados 216.724 ha para o plantio de coco no Brasil (AEB, 2018). Considerando uma média de 100 plantas ha⁻¹ (NUNES, 2018), tem-se um total médio de 21.672.400 plantas. Cada folha pesa em média 2,45 kg (NUNES, 2018), portanto, o montante de biomassa gerada pelo processo

de “limpa” do coqueiro é de 637 mil toneladas por ano apenas das folhas.

As folhas do coqueiro são compostas por aproximadamente 24% de celulose, 39% de lignina e 8% de fenóis (Tabela 2). Essas informações mostram que essas folhas são altamente recalcitrantes, e a degradação natural demora entre 6 e 8 anos (THOMAS et al., 1998).

Tabela 2 – Composição química de subprodutos do coqueiro.

Subprodutos	Celulose (%)	Lignina (%)	Relação celulose:lignina	Nitrogênio	Fenol
Folhas	23,83	38,68	0,58	1,00	8,45
Talos das folhas	31,73	25,08	1,31	0,31	2,84
Resíduos dos cachos	29,18	31,28	0,97	0,55	2,26

Fonte: adaptado de Gopal et al. (2010).

Neste contexto o uso da folha do coqueiro mostra ser promissor para gerar materiais de interesse para a indústria. A obtenção destes produtos ocorre através da quebra dos constituintes da biomassa. Uma alternativa de quebra dos constituintes da lignocelulose é o processo de pirólise da biomassa, a qual gera produtos gasosos; líquidos (bio-óleo) e sólidos (biocarvão).

3.3. Processos de conversão termoquímica (Pirólise)

A pirólise é uma tecnologia de termoconversão da biomassa vegetal, na qual ocorre a degradação térmica dos resíduos orgânicos em ambiente com pouco ou ausente de oxigênio, sendo controlado o tempo, temperatura e atmosfera, o que altera a composição do produto pela ação do calor (PAZ et al., 2017). A pirólise ocorre entre temperaturas moderadas e altas (entre 400 e 700 °C), até o início do sistema de gaseificação (GOLDEMBERG, 2017).

As reações químicas do processo de pirólise são bastante complexas, pois envolvem transferência de massa e calor. Durante o processo de pirólise são produzidos três principais produtos, biocarvão (sólido), bio-óleo (líquido) e biogás (gasoso) que podem ser utilizados em diversos ramos industriais (PAZ et al., 2017).

De acordo com Cortez et al. (2009), a qualidade da matéria-prima e os tipos de reatores do processo de pirólise afetam o rendimento e propriedades dos produtos formados, como por exemplo, a características da biomassa utilizada (tamanho de partícula, forma e estrutura) e os parâmetros de reação (temperatura e tempo de residência). No entanto, a variável que tem mais influência sobre a conversão de biomassa é a temperatura, visto que controla a distribuição dos produtos por meio da decomposição dos resíduos urbanos,

industrial e agrícolas quando ocorre a transformação dos resíduos sólidos em produtos de alto valor agregado.

Bio-óleo

A conversão térmica da biomassa produz uma mistura heterogênea de compostos orgânicos e água, chamado bio-óleo. O bio-óleo é composto quimicamente por hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos. Porém, a água é a substância mais abundante (DINIZ, 2015). Quando comparado ao petróleo, o bio-óleo apresenta características bem diferentes, possuindo alto teor de oxigênio, acidez elevada, alta densidade e menor poder calorífico superior (Tabela 3).

Tabela 3 – Características químicas do bio-óleo de biomassa vegetal.

Propriedades	Valores
Teor de água	15-35 %
pH	2,5
Densidade	1,20 g cm ⁻³
Poder Calorífico Superior (PCS)	17 MJ kg ⁻¹
Teor de Sólidos	0,05 %
Viscosidade (a 40°C e 25% de água)	40 – 100 cP
Teor de cinzas	0,1 %
Análise Elementar	56,4% C; 6,2% H, 0,1% N; 37,3% O

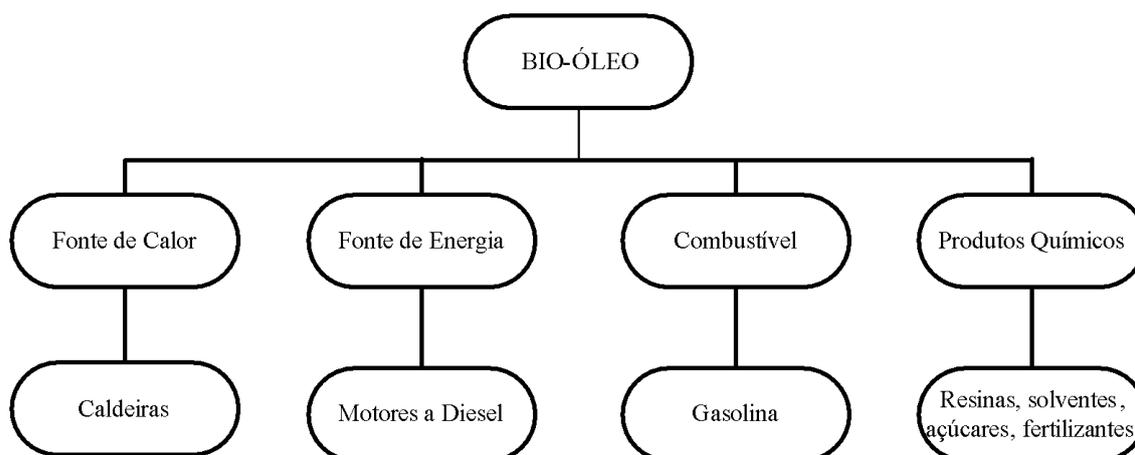
Fonte: adaptado de Demirbas (2004).

O bio-óleo por ser um material líquido, altamente oxigenado, fácil de ser transportado e armazenado e passível de transformação em materiais de maior valor agregado, tem despertado grande destaque e interesse comercial no mundo (TORRI, 2013).

Há uma grande disponibilidade de matéria prima para produção dos bio-óleos via pirólise, dentre elas a proveniente da cultura do coco, principalmente, as folhas. Rocha et al. (2015) afirmam que o bio-óleo produzido durante o processo de pirólise pode ser utilizado de diferentes formas, como por exemplo, na substituição dos combustíveis fósseis, geração de calor e energia.

Uma visão geral das principais aplicações do bio-óleo está apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Visão geral das aplicações do bio-óleo.



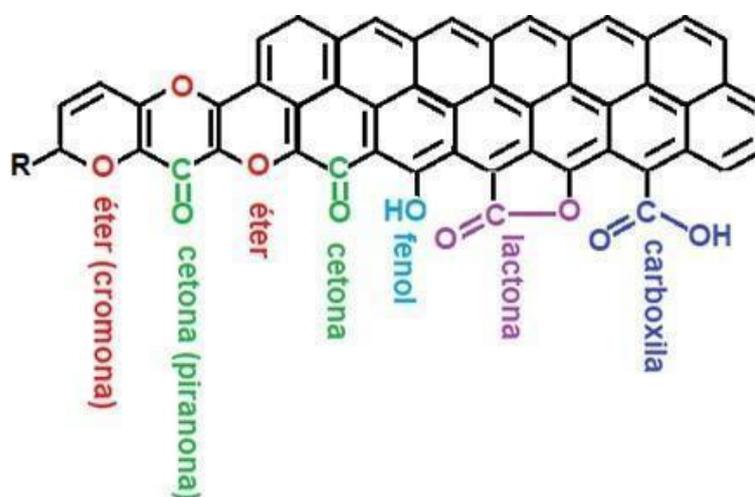
Fonte: adaptado de Bispo (2018).

Biocarvão

O biocarvão (do inglês, *biochar*), consiste em um material sólido originado do processo pirolítico, rico em carbono, podendo ser produzido por diferentes fontes de biomassa e é utilizado como biocombustível. O biocarvão também pode ser aplicado no solo, para aumentar a qualidade do mesmo, visto que eleva o pH, aumenta a umidade e capacidade da troca cátions (ANDRADE et al., 2017).

Dentre as propriedades do biocarvão, destaca-se a elevada área superficial específica, estrutura porosa, superfície rica em grupos funcionais (fênol, cetona, etc.), componentes minerais e eficiência na adsorção e baixo custo de produção (Figura 3).

Figura 3 – Grupos funcionais encontrados na superfície do biocarvão.



Fonte: Bispo (2018).

O biochar pode ainda ser otimizado através de ativações física ou química, com a finalidade de aumentar sua área superficial melhorando assim o seu processo adsorptivo. Estudos recentes têm mostrado a viabilidade da utilização do carvão ativado na remoção de agrotóxicos em sistemas de tratamento de água (LU et al., 2019; YANG et al., 2018).

3.4. Carvão ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo poroso com área superficial interna superior a 80 m²/g (WERLANG et al., 2013). Esse material é definido por características como formato, volume de poro, estrutura do microporo, distribuição de tamanho de poro, tamanho de partícula, área superficial, além das características físicas e químicas da superfície (OZDEMIR et al., 2014). Contudo, estes parâmetros podem ser modificados, e, portanto, produzir diferentes tipos de carvão com características melhoradas, conferindo aos mesmos, maior capacidade de absorção (RAMOS et al., 2009).

Os poros do carvão ativado são classificados como macroporos, quando possuem diâmetros superiores a 50 nm; mesoporos, com diâmetros entre 2 e 50 nm e microporos, quando apresentam diâmetros menores que 2 nm (LU et al., 1991). Na Figura 4 está apresentado a estrutura dos poros no carvão ativado.

Figura 4 – Estrutura dos poros no carvão ativado.



Fonte: Martini (2017).

Atualmente usado como adsorvente para filtrar, purificar ou descolorir materiais líquidos e gasosos nas mais diversas áreas do conhecimento, como por exemplo, alimentícia, farmacêutica, química, petrolífera, nuclear e automotiva, além do tratamento de águas residuais das indústrias e água potável para abastecimento residenciais (CLARK, 2010). No

entanto, apresentam desvantagens, como o alto custo, ineficácia a certos tipos de adsorvatos, não-seletividade e regeneração não linear dos carvões saturados (GERÇEL et al., 2007).

Santos et al. (2014) avaliaram o uso de carvão ativado preparado a partir da folha do coqueiro para adsorção de fenol de soluções aquosas e concluíram que essa técnica é uma alternativa viável para o tratamento de efluentes contendo este tipo de substâncias. Da mesma forma, Werlang et al. (2013) estudaram a produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais e constataram que esse produto desponta como mais uma alternativa de reaproveitamento para os resíduos vegetais. Costa et al. (2015) analisaram a produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno e observaram que o material mostrou-se ser promissor na remoção deste composto em solução aquosa.

Ativação física

A ativação física consiste em tratamentos térmicos, utilizados na eliminação de impurezas, como compostos voláteis, por meio de temperaturas relativamente elevadas, utilizando fluido inerte por períodos prolongados (pirólise/carbonização) para a obtenção de uma estrutura composta basicamente de carbono (COSTA et al., 2015). Essa ativação ocorre pela reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio (na maioria das vezes, H₂O e CO₂). Esses gases atuam como agentes oxidantes moderados e esta reação é favorecida a temperaturas de 800 a 1000 °C (SOARES, 2001).

Em virtude da natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão precisam ser mantidas em contato direto com os gases oxidantes. Além disso, o sistema deve ser aquecido acima da temperatura de reação desejada. Em temperaturas inferiores a 800 °C, a velocidade de reação é significativamente reduzida (OZDEMIR et al., 2014). O tipo de forno empregado na ativação física influencia a energia de reação (COSTA et al., 2015).

Na ativação física, existem duas etapas, carbonização e ativação. Inicialmente, a matéria-prima é carbonizada em atmosfera inerte, na sequência, o carvão produzido é ativado em alta temperatura por vapor ou CO₂ (OZDEMIR et al., 2014).

Ativação química

O processo de ativação química acontece em temperaturas mais baixas quando comparada à ativação física, e ocorre na presença de agentes ativantes, como o ácido fosfórico (H₃PO₄), cloreto de zinco (ZnCl₂), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), etc (COSTA et al., 2015).

Esses produtos químicos são agentes de desidratação que interferem na decomposição pirolítica e dificultam a formação de alcatrão, o que aumenta o rendimento do carbono. No processo de ativação química, a carbonização de precursores promovida pelos agentes KOH e ZnCl₂ tem apresentado resultados promissores. Dentre estes dois agentes de desidratação, o ZnCl₂, tem sido o agente químico amplamente utilizado na preparação de carvão ativado (OZDEMIR et al., 2014). Apresenta algumas vantagens, como a menor temperatura para a reação de ativação, maior rendimento e obtenção de material com maior área superficial específica (COSTA et al., 2015).

3.5. Adsorção: Cinética e equilíbrio

A adsorção é um método universal, em virtude da sua capacidade de eliminar vários tipos de poluentes, o qual utiliza como adsorvente sílica gel, alumina ativada, carvão ativado, etc. A adsorção corresponde ao acúmulo de uma substância na interface entre duas fases, por exemplo, sólido e líquido ou sólido e gás (WERLANG et al., 2013). Ou seja, é o fenômeno físico-químico que ocorre a migração de um ou mais componentes da fase fluida para a superfície de um sólido (CLARCK, 2010). A substância que se acumula na interface é chamada de adsorvato e o sólido em que a adsorção ocorre é adsorvente.

Os adsorventes, de forma geral, são sólidos muito porosos, que oferecem sítios para a adsorção devido a sua elevada área superficial, sendo o carvão ativado o adsorvente mais utilizado comercialmente (COSTA et al., 2015). Além da área superficial, outros fatores também afetam o fenômeno da adsorção, como a distribuição dos poros, tamanho das partículas e a química da superfície do adsorvente (BISPO, 2018).

A cinética de adsorção representa a velocidade da adsorção das moléculas do adsorvato pelo adsorvente. Entretanto, as características físico-químicas do adsorvato, adsorvente e solução influenciam nesta velocidade (SCHNEIDER, 2008).

Nesse processo, são diversos os parâmetros que serão avaliados, dentre eles a temperatura, pH, tamanho dos poros do adsorvente, concentração e tipo do adsorvato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (CLARK, 2010).

A cinética de adsorção, geralmente, ocorre de forma rápida inicialmente, devido a adsorção acontecer na superfície externa. Na sequência, ocorre uma etapa lenta de adsorção, ocorrendo na superfície interna do adsorvente. Quando o adsorvente possui baixa microporosidade, a cinética de adsorção é mais rápida em relação aos adsorventes com grande volume de microporos (BARROS, 2001).

Desta forma, o equilíbrio de adsorção, geralmente, é um requisito essencial para a

obtenção de informações de um processo de separação por adsorção. O processo adsorptivo ocorre quando se coloca o adsorvato em contato com o adsorvente, desta forma, as moléculas ou íons do adsorvente tendem a fluir do meio fluido para a superfície do adsorvente até que a concentração do adsorvato na fase líquida permaneça constante. Neste estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente é determinada (NASCIMENTO et al., 2014).

Foram desenvolvidas várias modelos que buscam ajustar os dados experimentais, dentre elas estão as equações de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Difusão Intrapartícula.

Equações de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo de Pseudo-Primeira Ordem foi desenvolvido pelo pesquisador Lagergren, ainda no século XIX, em que a equação empírica descreve o processo cinético de adsorção em um sistema sólido-líquido, apresentando um bom ajuste para processos que utilizam soluções muito diluídas (OLIVEIRA, 2013). Esse modelo evidencia que apenas uma etapa é determinante para a velocidade de adsorção.

Desse modo, o modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem, em sua forma diferencial (OLIVEIRA et al., 2013), pode ser representado pela Equação (1).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1)$$

Em que, q_e e q_t são as quantidades de adsorvato retidas por grama do adsorvente (mg/g) no equilíbrio e no tempo, k_1 é a constante cinética de Pseudo-Primeira Ordem (min^{-1}) (OLIVEIRA et al., 2013).

A Equação (1) pode ser solucionada pelo método de separação de variáveis, nas condições limites $q_t(0) = 0$ e $q_t(t) = q_t$, obtendo-se como resultado a Equação (2) (OLIVEIRA et al., 2013).

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (2)$$

Equações de Pseudo-Segunda Ordem

Conforme Ho e McKay (1998), os modelos de Pseudo-Segunda Ordem, diferentemente do modelo cinético proposto por Lagergren (Pseudo-Primeira Ordem), são usualmente associados a processos em que existem mais de uma etapa controladora da cinética total de adsorção. O modelo Pseudo-Segunda Ordem também se baseia na

capacidade de adsorção do adsorvente e prediz o desempenho sobre toda a faixa do estudo (CLARK, 2010).

A forma diferencial é descrita na Equação (3) (SCHNEIDER, 2008). Esse modelo tem sido bastante aplicado para validar taxa cinética de quimissorção (ROCHA et al., 2012).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Quando se aplicam as mesmas condições de contorno descritas no Pseudo-Primeira Ordem, a Equação (3) resulta na Equação (4).

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (4)$$

Em que, k_2 é a constante de velocidade de adsorção do modelo de Pseudo-Segunda Ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Difusão Intrapartícula (Weber-Morris)

A equação desenvolvida por Weber e Morris (1963) denota que, se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo (ROCHA et al., 2012). Desse modo, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_{di}) e o coeficiente linear (C) pode ser determinado pela Equação (5).

$$q_t = K_{di}t^{0,5} + C \quad (5)$$

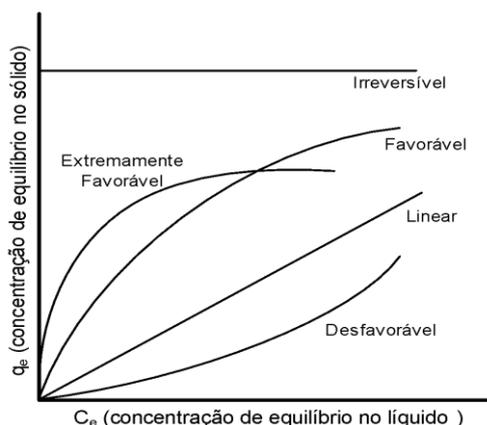
Onde, q_t é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), t o tempo de agitação (min) e C (mg g^{-1}) uma constante relacionada com a resistência à difusão.

3.6 Isotermas de Adsorção

Alguns sistemas podem apresentar uma curva de concentração do soluto em função da concentração da fase fluida, em que esses processos ocorrem em temperatura constante. As curvas obtidas são denominadas isotermas de adsorção e apresentam a eficiência da adsorção. A partir delas é possível prever a quantidade de adsorvente necessária para a retirada total ou parcial do adsorvato de um meio (CUSSLER, 1997). Podemos dizer que as isotermas são diagramas avaliam a relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorvato que é adsorvido pelo adsorvente e a pressão ou concentração de adsorvato que ainda existe no meio da solução, em uma determinada temperatura (NASCIMENTO et al., 2014). Esses

diagramas, também fornecem informações sobre a máxima capacidade de adsorção para um determinado processo (OLIVEIRA, 2013). Na Figura 5 pode-se visualizar a classificação das diferentes isotermas de adsorção.

Figura 5 – Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: adaptado de Weber e Chakravorti (1974).

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. As isotermas convexas são favoráveis, pois demonstram que grandes quantidades são adsorvidas com baixa concentração de soluto. Existem vários tipos de isotermas de adsorção e suas expressões teóricas são derivadas conforme as diversas suposições sobre o comportamento dos componentes do sistema (CLARK, 2010).

Na literatura existem várias equações de isotermas, dentre essas várias equações, destaca-se as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich (OLIVEIRA, 2013).

Isoterma de Langmuir

Dentre as isotermas de adsorção, a de Langmuir é um dos modelos mais simples baseando-se no pressuposto de que a adsorção ocorre em um adsorvente estruturalmente homogêneo, em que todos os sítios de adsorção são idênticos e energeticamente equivalente, podendo acomodar apenas um íon ou molécula em cada um deles. Esses pressupostos indicam a ocorrência da formação de uma única camada de adsorção (CLARK, 2010).

A Equação (6), representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916):

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (6)$$

Em que, q_e e q_{max} (mg g^{-1}) representam, respectivamente, a quantidade de adsorvato

adsorvida por unidade de massa de um adsorvente no equilíbrio e a máxima capacidade teórica de adsorção, respectivamente, a qual corresponde a uma cobertura monocamada e K_L é a constante de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$).

Para verificar se o processo de adsorção é favorável ou não, a constante adimensional (R_L) também denominada fator de separação, pode ser determinada através da Equação (7) e os valores obtidos são apresentados na Tabela 4 (WEBER; CHAKRAVORTI, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (7)$$

Tabela 4 – Fator de separação e tipo de isoterma.

Fator de separação (R_L)	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: adaptado de Oliveira (2013).

Ainda que a equação de Langmuir tenha sido derivada para explicar situações de adsorção reversíveis, a mesma pode refletir de forma adequada o sistema de adsorção irreversível (SCHNEIDER, 2008). Inicialmente, a teoria de Langmuir foi proposta para adsorção de moléculas de gás sobre superfícies metálicas. No entanto, tem sido aplicada com sucesso para muitos outros processos de adsorção em fase aquosa (BARROS, 2001).

Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo alternativo ao proposto por Langmuir e foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Esse modelo empírico, pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (BARROS, 2001).

Para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção com diferentes energias adsortivas, o modelo de Freundlich considera o sólido heterogêneo, à medida que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, que possuem diferentes energias adsortivas, conforme a Equação (8) (FREUNDLICH, 1907).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

Em que, K_F ($\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) e “n” são, respectivamente, constantes que dependem da temperatura e estão relacionadas à capacidade e à intensidade de adsorção. Portanto, quanto maior for a constante de Freundlich (K_F), maior será a afinidade do adsorvato pelo adsorvente. Já a constante “n” varia de acordo com a heterogeneidade do material. Quando os valores de $1/n$ encontram-se no intervalo de 0,1 a 1,0, o processo de adsorção é considerado favorável (TAVARES et al., 2003).

A interpretação teórica da isoterma ocorre em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Essa isoterma possui boa aplicação aos dados experimentais de faixa de concentração limitada. Contudo, o modelo de Freundlich é aplicado apenas abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação) onde ocorre a condensação ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é mais significativo (CLARK, 2010).

Neste sentido, Bertolini e Fungaro (2011) estudando o equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve (ZCL) e pesada de carvão (ZCP) constataram que as isotermas de adsorção puderam ser ajustadas ao modelo de Langmuir para ZCL e ao modelo de Freundlich para ZCP.

Isoterma de Sips

A isoterma de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Em baixas concentrações do adsorvato este modelo se reduz efetivamente para isoterma de Freundlich, sem obedecer à lei de Henry. Em contrapartida, sob altas concentrações do adsorvato, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada característica do modelo de Langmuir (OLIVEIRA, 2013).

O modelo de Sips (SIPS, 1950) é representado pela Equação (9).

$$q_e = q_{max} \left[\frac{b_s \cdot C_e^{ms}}{1 + b_s \cdot C_e^{ms}} \right] \quad (9)$$

Em que, b_s é a constante de adsorção de Sips, a qual tem a mesma função da constante de Langmuir e ms corresponde a constante adimensional de Sips ($0 < ms \leq 1$).

Oliveira et al. (2013) avaliaram a capacidade de adsorção da caulinita natural intercalada com acetato de potássio em soluções aquosas do corante azul de metileno e constataram que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Sips.

Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson contém três parâmetros empíricos e foi proposto para melhorar os ajustes das isotermas de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Redlich-Peterson apresenta bons resultados em adsorção sobre superfícies heterogêneas, sendo obtido pela Equação (10).

$$q_e = \frac{r_e C_e}{1 + P_e C_e^g} \quad (10)$$

Srivastava et al. (2006) testaram a remoção de fenol por cinzas de bagaço e carvão ativado e o modelo que mais descreveu os dados experimentais de equilíbrio foi a isoterma de Redlich-Peterson, e os autores justificaram que esse modelo é adequado para a adsorção sobre o carvão ativado heterogêneo.

3.7. Parâmetros Termodinâmicos

A termodinâmica é uma teoria fenomenológica da matéria, a qual extrai seus conceitos diretamente dos experimentos. Sendo assim, a termodinâmica é um fator de auxílio para o entendimento da tendência das trocas energéticas entre sistema e vizinhança, além disso, indica quando um determinado sistema de adsorção (adsorvato/adsorvente) pode ser aplicado.

A análise dos parâmetros termodinâmicos possibilita a interpretação mais detalhada do processo de adsorção. Existem três parâmetros termodinâmicos que explicam mais detalhadamente o processo de adsorção, que são a Entropia, Entalpia e Energia Livre de Gibbs (NASCIMENTO et al., 2014).

A entropia (ΔS°) avalia o grau de liberdade do processo, se ΔS° é positivo o processo em estudo tende a ser espontâneo. Para a variação de Entalpia (ΔH°), quando é maior que zero indica que o sistema recebeu calor, ou seja, o processo é endotérmico, portanto, para que ocorra é necessário fornecer energia ao sistema. Por outro lado, quando o valor menor que zero, indica que o fenômeno perdeu calor, ou seja, é exotérmico. Quanto a energia livre de Gibbs (ΔG°), a mesma representa um critério para a espontaneidade do processo de adsorção. Para valores maiores que zero, o fenômeno não é espontâneo e para valores menores que zero, indica que o fenômeno é espontâneo (DOTTO et al., 2013).

A energia livre de Gibbs pode ser calculada por meio da Equação (11).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (11)$$

Em que, R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K), T (K) é a temperatura absoluta do experimento e K_e é a constante de equilíbrio do modelo isotérmico que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Os outros parâmetros termodinâmicos do mecanismo de adsorção (Entalpia e Entropia) são estimados usando as Equações, (12) e (13).

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (12)$$

$$\ln(k_e) = \frac{-\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (13)$$

A Equação (13) é definida igualando as equações (11) e (12). A variação de ΔH^o e ΔS^o é determinada construindo o gráfico de Van't Hoff, que consiste em plotar a curva de $\ln(K_e)$ versus $1/T$, e definindo o coeficiente angular para ΔH^o e coeficiente linear para ΔS^o (DOTTO et al., 2017; WEI et al., 2018).

Para a validação dos dados obtidos pelo gráfico de Van't Hoff, é imperativo que a constante K_e deve ser adimensional. Como K_e depende do modelo ajustado ao experimentos, pode ser expressa em L/mol, L/g, L/mg, ou até em [(mg/L)(L/g)^{1/n}] para a adimensionalidade da constante, basta multiplicá-lo por um fator de correção conforme Milonjic (2007).

3.8 Avaliações Estatísticas

Nos estudos de adsorção, as avaliações estatísticas utilizadas para obter as informações mais adequadas dos modelos de representação dos parâmetros cinéticos, equilíbrio e termodinâmicos, geralmente, ocorrem por meio do coeficiente de correlação linear do modelo (R^2), conforme Equação (14).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i, \text{exp}} - y_{i, \text{mod}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i, \text{exp}} - \overline{y_{i, \text{exp}}})^2} = 1 - \frac{SQE}{SQD} \quad (14)$$

Onde, $y_{i, \text{exp}}$ é o valor experimental da variável independente, $y_{i, \text{mod}}$ é o valor modelado, $\overline{y_{i, \text{exp}}}$ é a média dos valores observados, SQD é a soma dos quadrados dos desvios totais, SQE é a soma dos quadrados dos erros e “n” é o número total de informações.

No entanto, um dos problemas mais recorrentes nestes estudos está relacionado a

sensibilidade dos valores de R^2 aos pontos de dados extremos, o que pode gerar uma indicação falsa do ajuste. O R^2 também é influenciado pela faixa de intervalo da variável independente, aumentando à medida que esse intervalo aumenta e diminui à medida que o intervalo diminui (PICCIN et al., 2017). Sendo assim, para evitar esse tipo de problema, os dados experimentais também devem ser avaliados por outras ferramentas estatísticas, com o intuito de aumentar a precisão dos modelos (SANTOS, 2019).

Para o melhor ajuste do modelo, o mesmo não pode ser baseado apenas na soma dos quadrados dos erros (R^2). Esse comportamento é comum em estudos de adsorção para estimar parâmetros de equilíbrio. Desse modo, a análise do coeficiente de determinação ajustado (R_{ajus}^2), o qual considera os graus de liberdade experimentais ($n - 1$) e os graus de liberdade do modelo ($n(n_p + 1)$). Esses parâmetros podem representar uma excelente ferramenta para a seleção de modelos (PICCIN et al., 2017). A Equação (15) descreve o R_{ajus}^2 .

$$R_{ajus}^2 = 1 - \left(\frac{n - 1}{1 - (n_p + 1)} \right) (1 + R^2) \quad (15)$$

Em que, n é o número de informações e n_p é o número de parâmetros do modelo.

Além dessas informações, deve ser considerado o critério de informação de Akaike's (AIC), que consiste em um método estatístico bem estabelecido (ANDERSON; BURNHAM, 2002). Esse método é utilizado para comparar os modelos com diferentes números ou parâmetros. Em estudos com poucas amostras, o AIC é calculado para cada modelo, por meio da Equação (16).

$$AIC = n \ln - \frac{SQE}{n} + 2n_p + \left(\frac{2n_p(n_p + 1)}{n - (n_p + 1)} \right) \quad (16)$$

Dessa forma, menor valor do AIC indica que o modelo possui um melhor ajuste. Conforme Piccin et al. (2017) os valores da AIC podem ser comparados por meio da razão de evidência (Re), definida pela Equação (17).

$$Re = \left(\frac{1}{e^{-0,5\Delta}} \right) \quad (17)$$

Em que, Δ representa o valor absoluto da diferença na AIC entre os dois modelos. A razão de evidência (Re), isto é, quantas vezes um modelo é mais provável que o outro em relação aos dados experimentais (PICCIN et al., 2017).

MATERIAIS E MÉTODOS

CAPÍTULO IV

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias usadas para o preparo da matéria-prima e caracterização da biomassa por termogravimetria (TGA). Também são abordados os métodos de preparo e ativação do biocarvão assim como as técnicas para determinação das características do biocarvão ativado, da cinética e isothermas de adsorção.

4.1. Coleta e Caracterização da Biomassa

As folhas do coqueiro foram coletadas na cidade de São Miguel dos Milagres, Alagoas, na latitude 9° 14' 17,4" Sul e longitude 35° 21' 16,3" Oeste. Foram retiradas três folhas em diferentes estágios de vida no entendimento de uma aproximação da metodologia de limpeza das plantas (Figura 6). As folhas foram cortadas em pedaços de 5 cm em média e submetidas à secagem utilizando uma estufa de marca FANEM Modelo ORION a uma temperatura em torno de 100°C até alcançar um teor de umidade entre 9-12% para melhor aderência à análise termogravimétrica a ser realizada a seguir (BRIDGWATER, 2012). Após a secagem a amostra foi submetida à pirólise.

Figura 6 – Amostras usadas.



Fonte: autor, 2020.

Análise Termogravimétrica

A análise Termogravimétrica (TGA) tem por objetivo definir as melhores condições de temperatura para a realização do processo de degradação térmica (pirólise). Ela consistiu em verificar a variação da biomassa da folha de coqueiro seca em função do aumento da temperatura ou tempo, empregando uma taxa de aquecimento pré-estabelecida. O ensaio foi

realizado pelo Grupo de Catálise e Reatividade Química – GcaR, na Universidade Federal de Alagoas.

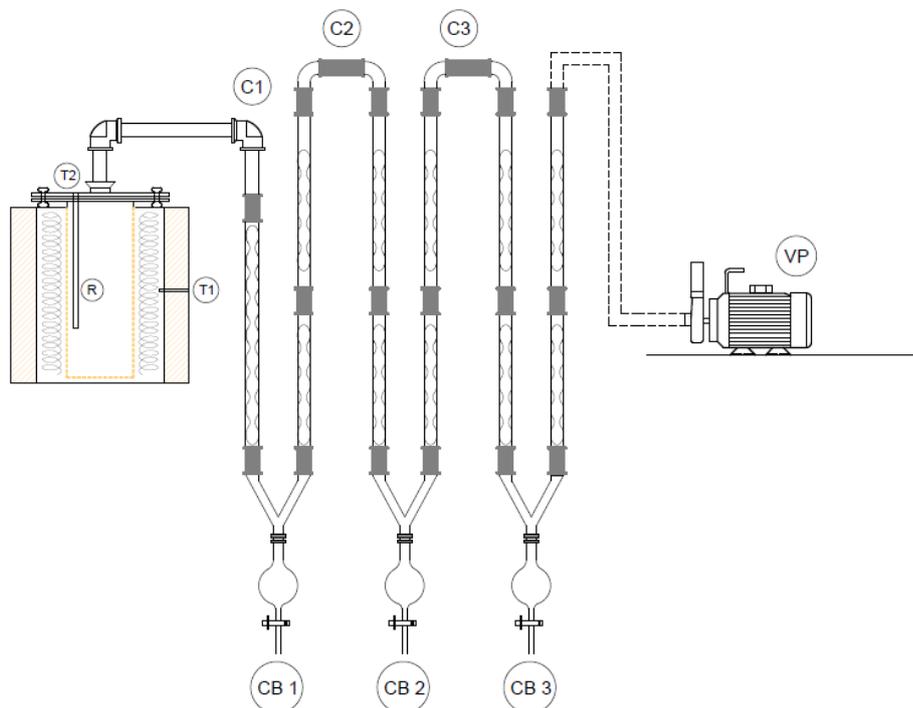
Depois de macerar até uma granulometria $< 0,212$ mm, a amostra seca foi levada para análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*) em uma termobalança da marca TA Instruments, modelo discovery SDT-650 utilizando o método de Almeida et al., onde 10,0 mg da amostra foi aquecida entre 27 e 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em forno com atmosfera inerte com nitrogênio a vazão média de 40 mL/min, para determinar o perfil de decomposição térmica da amostra com o resultado sendo expresso em perda de massa em função da temperatura através da curva termogravimétrica (ALMEIDA et al., 2013).

4.2. Pirólise

Após a secagem, os fragmentos das folhas de coqueiro (*Cocos nucifera L.*), são levados para a pirólise, que foi realizada em uma unidade laboratorial, disponível no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) composto por um forno tubular, modelo JUNG de 1kW, modelo LT6 2010, aquecido por resistências elétricas com capacidade de aquecimento de até 1000°C, contendo um controlador de temperatura e de taxa de aquecimento, modelo NOVUS - 1043, com sistema de resfriamento independente através de um banho termostatizado, modelo Tecnal TE-184. O sistema de refrigeração segue um arranjo, que permite a circulação de água fria, 4°C, através de seis condensadores de vidro ligados em série, onde os gases gerados na pirólise FORAM liquefeitos e acumulados em balões de vidro. Os gases não condensáveis foram succionados com o auxílio de uma bomba de vácuo FANEM, modelo 089 Cal, operando com vácuo de 20 kPa.

Foram realizadas 3 pirólises com 250g de biomassa em cada uma delas. Nas condições de operação, as seguintes variáveis foram mantidas fixas: taxa de aquecimento de 10°C/min; o tempo de residência de 120 minutos; a temperatura de 4°C para o banho termostatizado; e, a atmosfera sob vácuo de 20 kPa no interior do reator de pirólise, o que, segundo Lora (2013) caracteriza um processo de pirólise lenta. A temperatura final de pirólise, definida pela análise termogravimétrica realizada, foi mantida em 500°C. Na Figura 7 é apresentado um desenho esquemático da unidade de pirólise.

Figura 7 – Desenho esquemático da unidade de pirólise. Termopares, T1 e T2; reator, R; condensadores, C1, C2 e C3; coletores, CB1, CB2 e CB3; bomba a vácuo, VP.



Fonte: Autor, 2020.

Após cada uma das 3 pirólises, foram medidas as massas dos produtos gerados, biocarvão, bio-óleo e gases não condensáveis. O cálculo dos rendimentos (R) de cada produto obtido durante as pirólises pelas equações 18, 19 e 20, respectivamente.

$$R_{BIOCARVÃO} = \left(\frac{MFBC}{MIB} \right) \times 100 \quad (18)$$

$$R_{BIO-ÓLEO} = \left(\frac{MFBO}{MIB} \right) \times 100 \quad (19)$$

$$R_{GASES} = 100 - (R_{BIOCARVÃO} + R_{BIO-ÓLEO}) \quad (20)$$

Onde: MFBC – Massa final de biocarvão;

MIB – Massa inicial de biomassa;

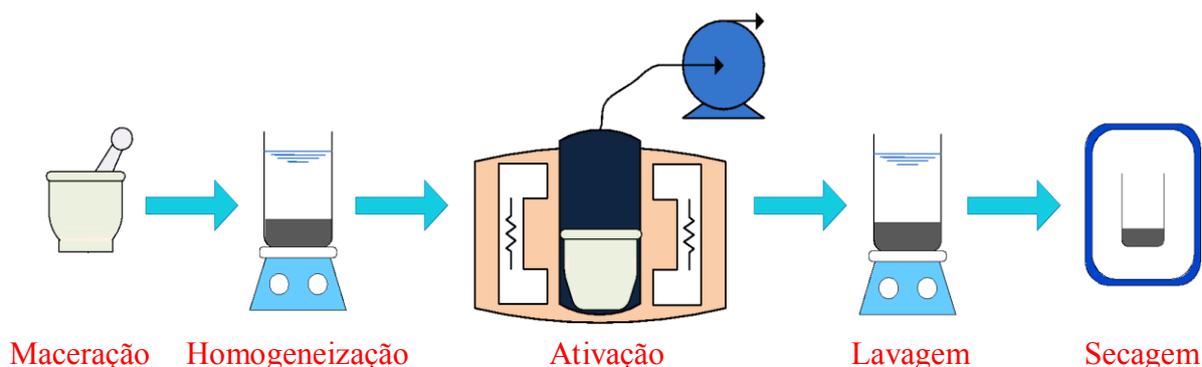
MFBO – Massa final de bio-óleo

4.3. Ativação do Biocarvão

O processo de ativação visa melhorar o desempenho adsorptivo do biocarvão. A

ativação química como em Bispo (2018), foi dividida em 5 etapas conforme ilustrado na Figura 8, onde na primeira etapa foi realizada a maceração do biocarvão com o objetivo de enquadrar a granulometria através do peneiramento em mesh 65, com partículas menores que 0,212 mm, tanto o biocarvão quanto o agente ativante, no caso, o carbonato de potássio (K_2CO_3). Na segunda etapa, em um béquer de 1000 mL as amostras de biocarvão e carbonato de potássio foram postas em contato direto com a proporção fixa de 1:3, sendo 24 g de biocarvão para 72 g de agente ativante. A mistura foi então homogeneizada com 30 ml de água destilada com o auxílio de um agitador magnético e após 60 minutos de agitação levada ao reator de ativação.

Figura 8 – Desenho esquemático das etapas de ativação do biocarvão.



Fonte: Autor, 2020

Na terceira etapa a mistura foi transferida para um cadinho de porcelana e levada ao reator experimental de ativação, mostrado na Figura 9, a vácuo, sob uma pressão estabelecida em 20 kPa, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e uma temperatura final de 600 °C, ficando a esta temperatura por mais 60 minutos.

Figura 9 – Reator experimental de ativação.



Fonte: Autor, 2020

Após a ativação termoquímica, chegamos a etapa 4 onde a amostra de biocarvão foi retirada do reator, posta num béquer de 1000 mL e lavada com água destilada a fim de neutralizar (pH entre 6 e 7) a solução, retirar o excesso de carbonato de potáscio e desobstruir os poros. Para a lavagem, sob agitação, a solução é aquecida até 90 °C, onde permanece por 30 minutos, após esse procedimento a solução foi levada a centrífuga a 3000 rpm por 7 minutos para separar o material sólido (biocarvão ativado) do líquido. Este procedimento foi realizado por 12 vezes até que a solução apresentou o pH 6,0, mesmo pH da água destilada.

Por fim, na etapa 5, a solução foi levada para estufa modelo FANEM ORION 515 a uma temperatura de 100 °C para secagem completa do biocarvão ativado após 10 horas.

4.4. Caracterização do Biocarvão Ativado (Adsorvente)

A caracterização do biocarvão foi realizada por análise de difração de raios X (DRX), do pH do ponto de carga zero (pHPZC) e adsorção de nitrogênio pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET).

Difração de raio X (DRX)

Difração de raios X (DRX) é a única técnica laboratorial capaz de descrever informações estruturais da amostra, como composição química, estrutura do cristal, tamanho do cristalito, orientação preferida e espessura da camada.

A análise de difração de raios X foi realizada utilizando um difratômetro DRX 6000 Shimadzu no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat/UFAL). De acordo com o protocolo, 0,1 g da amostra foi adicionada em pó e analisada na faixa de 3 a 70° com intervalo de 0,02° (2 θ) utilizando radiação de cobre (Cu) como fonte de raio-x, que corresponde ao comprimento de onda de 0,154056 Å, com voltagem de 40kV e corrente de 30mA.

pH no ponto de carga zero (pHPZC)

A determinação do pH do ponto de carga zero (pHPZC) foi efetuada pelo procedimento descrito por El-Sayed, Yehia e Assad (2014). Consiste em determinar o pH na superfície do carvão ativado onde o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas (DEOLIN et al., 2013). Inicialmente, foram pesadas 50 mg de carvão ativado em um recipiente de 50 mL de solução com os valores de pH iniciais de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, estes valores são atingidos com a adição de HCl ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹. As amostras foram colocadas em agitador shaker, sob agitação de 140 rpm a 30 °C durante 24

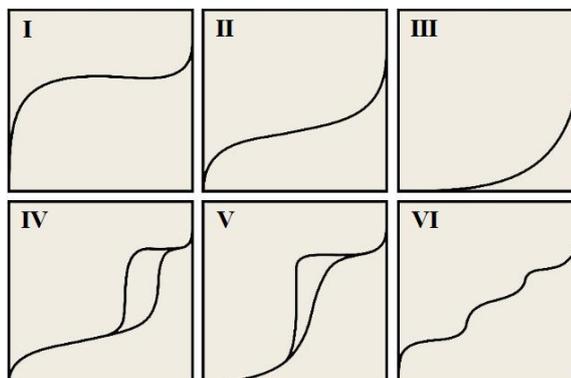
horas. Em seguida as amostras foram centrifugadas e o pH dos sobrenadantes foram aferidos. Plotando-se o gráfico que relaciona o pH de entrada das amostras pelo pH de saída das amostras do agitador, é possível obter uma curva e, o pH de equilíbrio no patamar da curva corresponde ao pHPZC do carvão ativado da amostra.

Adsorção de N₂ pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A análise de BET foi realizada no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat) utilizando o equipamento Micromeritics ASAP 2020. Essa análise teve como objetivo determinar características textuais do biocarvão ativado, como a áreas superficiais e o diâmetro do poro seguindo o procedimento usado por SANTOS, 2019. Para realizar as análises de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-195,91\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0,231g da amostra foi pré-tratada a uma temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob vácuo durante 12h. As áreas específicas e as isotermas de adsorção/dessorção foram estimadas usando o método BET (Brunauer, Emmett and Teller) obedecendo a adsorção de N₂ em $P/P_0=0,97$ e pela largura média dos poros na adsorção.

Além da possibilidade de extrair informação textural do material como a área superficial determinada mediante o método BET, é possível extrair dados sobre a sua estrutura porosa, volume e tamanho de poros e volume de microporos. Uma técnica de análise desenvolvida por Kelvin, Barrett, Joyner e Halenda, denominado método BJH fornece informação sobre a mesoporosidade e permite calcular a distribuição de tamanho de poros, sendo que esta última se faz aplicando o método BJH nas isotermas de adsorção/dessorção (NASCIMENTO et al., 2014). A Figura 10 apresenta os modelos de curvas de adsorção/dessorção de acordo com a padronização da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Figura 10 – Curva de Adsorção/Dessorção de acordo com a IUPAC



Fonte: Autor, adaptado de IUPAC, 2020

4.5. Estudo de Adsorção

São estudos realizados com o objetivo de avaliar a aplicabilidade e as melhores condições do biocarvão ativado como material adsorvente para remoção de cafeína. Além de um teste definir qual o potencial adsorvente do biocarvão, foram realizados experimentos em duplicata para modelagem da cinética e das isotermas de adsorção. As concentrações são definidas em função de cada experimento.

Teste do potencial adsorvente

O teste de adsorção ou teste de saturação do adsorvente, foi realizado em regime de batelada, utilizando a cafeína para determinar o potencial adsorvente do biocarvão ativado. A quantificação da cafeína foi conduzida com base na análise da absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta (UV) no comprimento de onda de definido em 272 nm (DE MARIA e MOREIRA, 2007; ISHLER et al, 1948).

A amostra foi preparada com 50 mg de biocarvão ativado em 30 ml de solução de cafeína a 75 mg/L. Posteriormente, as amostras serão submetidas a um processo em batelada na incubadora Shaker SL 222, sob agitação de aproximadamente 120 rpm durante 24 h, para garantir a saturação do material adsorvente (JUCHEN et al., 2014). Buscando assegurar que o adsorvente não interferirá na determinação da concentração final da solução (C_f), a mistura foi centrifugada a 3000 rpm durante 5 minutos numa centrífuga SL-700 da marca Solab disponibilizada pelo Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos, LASSOP/UFAL, com o objetivo de obter uma solução livre de sólidos.

De posse da solução de cafeína livre de sólidos, foi retirado de uma alíquota para a leitura da concentração final no Espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis Multispec 1501, utilizando um comprimento de onda de 272 nm. Através da determinação da concentração final de cafeína em solução, poderá ser determinado o potencial adsorvente do biocarvão.

Uma curva de calibração para o equipamento se faz necessário para possibilitar a relação entre a absorvância e as concentrações finais de cafeína nas soluções. Para essa curva, foi preparada solução de 0,5, 1,0, 8,0, 10,0, 12,0, 15,0, 20,0, 30,0 e 35,0 mg/L de cafeína para o equipamento Espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis Multispec 1501.

No entanto, por problemas no Espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis Multispec 1501, precisamos continuar os experimentos em outro equipamento, desta forma, passamos a usar o Espectrofotômetro Shimadzu UV 1800, então uma outra curva de calibração precisou ser realizada com a solução 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 e 70 mg/L de cafeína.

Na equação 21 é mostrada a relação entre a concentração final (C_f) e a absorvância

medida (ABS), sendo os parâmetros a e b derivados do modelo da curva de calibração.

$$C_f = \frac{-b + ABS}{a} \quad (21)$$

A equação 22 apresenta a relação entre a concentração inicial (C_0) e a concentração final (C_f) para determinar a quantidade de cafeína absorvida no equilíbrio (q_e), com o volume (V) de 30 ml de solução e a massa (M) de 50 mg de biocarvão ativado.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f) \times V}{M} \quad (22)$$

Cinética de Adsorção

Para a realização do estudo cinético foi utilizada a condição obtida no teste de potencial adsorptivo, isto é, solução de 75 mg/L de cafeína. As curvas cinéticas foram realizadas em banho finito a $27 \pm 2^\circ$ °C. Erlenmeyers de 250 mL foram preenchidos com 30 mL de cafeína em duplicata e em três diferentes concentrações: 25, 75 e 125 mg/L, e 50 mg de biocarvão ativado. As soluções foram mantidas sob agitação constante de 140 rpm em uma incubadora *Shaker* sob intervalos de tempo entre 2 e 120 min.

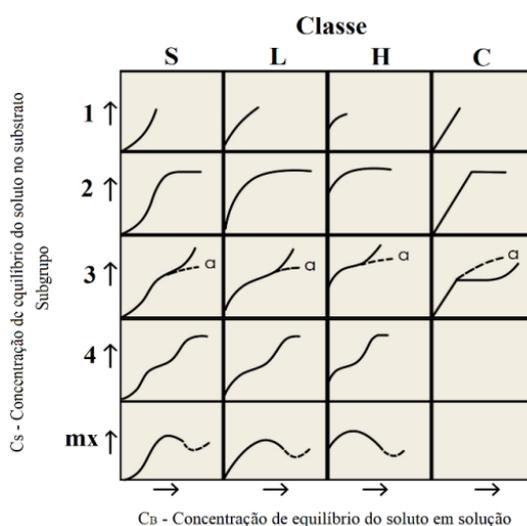
Para cada tempo, as amostras foram coletadas e centrifugadas por 5 min a 3.000 rpm, a fim de separar o adsorvato do adsorvente e foi determinada a concentração de cafeína no sobrenadante através da leitura em espectrofotômetro UV-visível, no comprimento de onda de 272 nm. (MOREIRA, G.J. et al., 2018.). Para avaliar o comportamento cinético dos sistemas de adsorção, os dados foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (HENRIQUE, 2020).

Isotermas de Adsorção

Os experimentos para modelagem das isotermas de adsorção foram realizados em sistema de banho finito, utilizando 50 mg de carvão ativado de granulometria $<0,212$ mm que posto em erlenmeyer de 250 mL contendo 30 mL de solução de cafeína nas concentrações 75, 85, 95, 105, 115, 125, 135 e 145 mg/L. As soluções, em duplicata, foram deixadas em contato sob agitação por 40 minutos, que foi o tempo definido no experimento da cinética de adsorção, na incubadora *Shaker* SL 222 a 140 rpm e nas temperaturas 30, 40 e 50 °C (CHOWDHURY et. al., 2010, SANTOS, 2018). Após o tempo pré definido de contato (40 min), as amostras foram centrifugadas por 7 minutos a 3000 rpm na centrífuga SL-700 da marca Solab disponibilizada pelo Laboratório de Sistemas de Separação e

Otimização de Processos, LASSOP/UFAL, e a concentração final de cafeína do sobrenadante foi determinada por espectrofotômetro UV-Vis. Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção foram ajustados através do módulo de regressão não linear do software Origin® 2019b Graphing & Analysis pelo método de Quasi-Newton em diferentes modelos teóricos, como Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Sips (SIPS, 1948) e Redlich-Peterson (REDLICH e PETERSON, 1959). Além disso, os experimentos também foram modelados de acordo do as isothermas de Giles et al. 1960, mostradas na Figura 11.

Figura 11 – Sistema de classificação de isothermas



Fonte: O autor, adaptado de GILES et al. 1960

Parâmetros Termodinâmicos

Com os experimentos realizados para o estudo do equilíbrio realizado nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C foi possível determinar os parâmetros termodinâmicos, energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e a entropia (ΔS°) relativos ao processo de adsorção. Com esses parâmetros são avaliadas as características finais do sistema. Assim, ΔG° foi calculado através da equação 11 utilizando as constantes do modelo isotérmico que apresentou o melhor ajuste.

Os parâmetros ΔH° e ΔS° , foram determinados pela plotagem do gráfico de Van't Hoff, com (Ke) em função de $1/T$, onde Ke foi o parâmetro do ajuste feito a isoterma de Redlich-Peterson. Aplicando regressão linear, foi possível obter os valores de entropia e entalpia (HENRIQUE, 2020).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o melhor aproveitamento na operação de pirólise, é necessário a investigação das principais características da biomassa que podem interferir nessa etapa do trabalho, nesse aspecto, foram determinadas as propriedades de rendimento do processo e a análise termogravimétrica.

5.1 Cálculo do rendimento da pirólise

Foram realizadas 3 pirólises, com massa inicial de 250g cada, onde as quantidades de biocarvão e bio-óleo são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 – Produtos medidos da pirólise da folha de coqueiro.

Pirólise	Biocarvão (g)	Bio-óleo (g)
1	81,1	88,3
2	89,2	76,1
3	84,6	82,5
Total	254,9	246,9

Fonte: Autor, 2020

Com os resultados obtidos for possível calcular o rendimento do processo utilizando as equações 18, 19 e 20. Na Tabela 6 seguem os resultados obtidos.

Tabela 6 – Rendimento da pirólise da folha de coqueiro.

Produto	Rendimento Exp. 1 (%)	Rendimento Exp. 2 (%)	Rendimento Exp. 3 (%)	Média (%)	Desvio Padrão
Biocarvão	32,44	35,68	33,84	33,99	2,29
Bio-óleo	35,32	30,44	33,00	32,92	3,45
Gases	32,24	33,88	33,16	33,09	1,16

Fonte: Autor, 2020

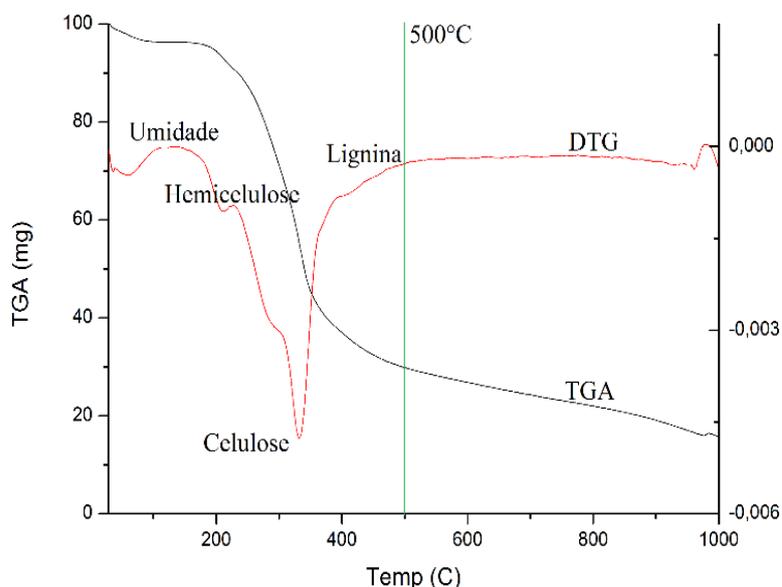
Bridgwater (2011); Goyal et al. (2008), Nayan et al. (2013) em seus estudos definem um comportamento típico para o processo de pirólise como sendo 75 % de bio-óleo e 12% de biocarvão, o deslocamento destes valores para um melhor aproveitamento do processo em biocarvão se deve ao fato do tempo de residência e do ajuste de temperatura. Quanto menor o tempo de residência da biomassa no reator em temperaturas elevadas maiores são os rendimentos em bio-óleo (BISPO, 2018). Outros parâmetros como diâmetro das partículas e

composição da matéria-prima podem ser estudados.

5.2 Análise Termogravimétrica

Na Figura 12, a análise termogravimétrica (TGA), e as transformações de fase através da análise térmica diferencial (DTG), ou seja, um aperfeiçoamento na resolução da curva de TGA, permite acompanhar a tendência de início e fim da degradação térmica da biomassa quando aquecida que, além de fornecer informações importantes para a realização da pirólise, também informa a temperatura ideal e os picos e/ou faixas de ocorrência das reações.

Figura 12 – Análise termogravimétrica da folha do coqueiro.



Fonte: Autor, 2020

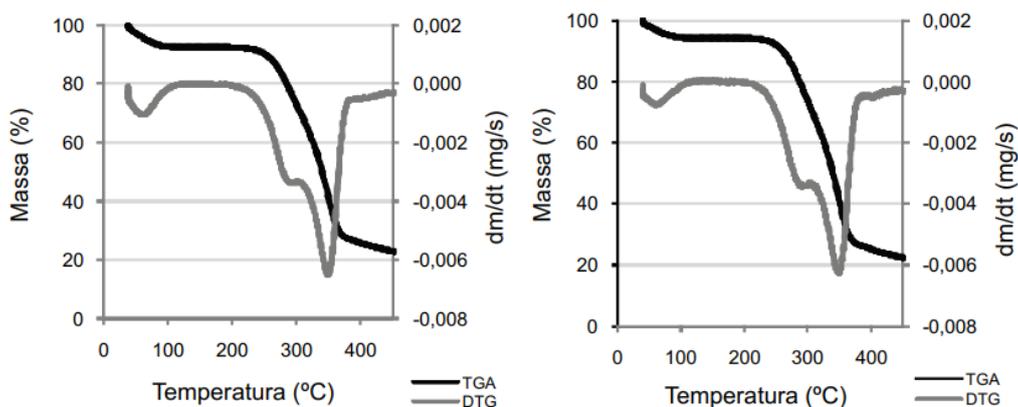
A degradação da biomassa (Curva de TGA) apresenta basicamente três perfis, onde o primeiro, a temperaturas mais baixas, até 200 °C observa-se a perda de água em aproximadamente 25 % da massa inicial. Após essa etapa começa a degradação da biomassa formada basicamente de hemicelulose, celulose e lignina (BISPO, 2018).

A partir de 150 até 500 °C temos o segundo perfil, com taxa de perda de massa elevada e que está diretamente ligada ao processo de carbonização da biomassa. Na terceira etapa do processo há uma estabilização da taxa de perda de massa o que indica também uma diminuição do processo de conversão. Logo após, na curva de DTG, foi possível observar a presença de dois picos: o primeiro se iniciou entre 200 e 235 °C, com perda de massa de 12%,

onde ocorre o pico de degradação da hemicelulose e o segundo, entre 235 e 330 °C a degradação da celulose. A lignina, posto que é uma macromolécula de difícil decomposição e apresenta uma perda de massa num intervalo mais amplo (BISPO, 2018) apresenta comportamento em destaque a partir de 330 °C até a estabilização da taxa de perda de massa que foi em 500 °C, aproximadamente, quando as perdas de massa foram minimizadas e definindo este ser o melhor ponto para pirólise com o objetivo de obter biocarvão. Esse comportamento foi semelhante ao descrito por (ALIAS et al., 2014). De acordo com Bispo, 2018, esta discussão também está de acordo com trabalhos anteriores em Almeida et al. (2013) que estudou a pirólise da fibra do coco e Tsai, et al. (2006) que utilizou fibra de coco, bagaço de cana-de-açúcar e casca de arroz.

A Figura 13 de Pereira et al. (2013), apresenta outra referência de discussões semelhantes da degradação termogravimétrica da madeira de eucaliptos onde o comportamento se mostra análogo a degradação da biomassa de folha de coqueiro.

Figura 13 – Análise termogravimétrica da madeira de eucaliptos.



Fonte: Pereira et al. 2013

Duarte et al. (2017), já discutiu que é próprio do processo de pirólise diferentes reações de despolimerização e desodorização advindas da decomposição dos polissacarídeos e polímeros orgânicos que compõem as biomassas. Outros trabalhos também já abordaram a decomposição de materiais lignocelulósicos como (ALIAS et al., 2014; LIRA, 2014; YANG et al., 2007; VIEIRA, 2019) e também mostram que esse tipo de biomassa (lignocelulósicos) tem sua decomposição em diferentes faixas de temperatura.

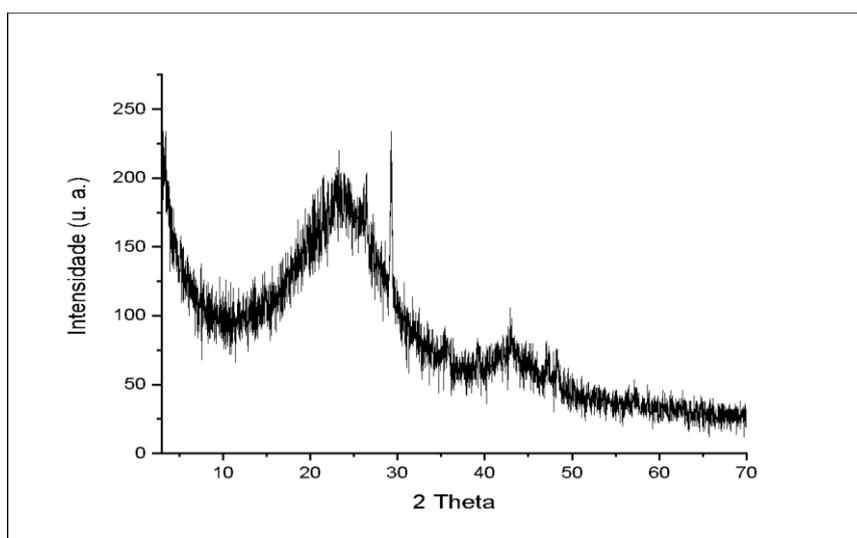
5.3. Caracterização do Biocarvão Ativado (Adsorvente)

A realização das caracterizações é importante para verificar as propriedades físico-químicas do biocarvão ativado da folha de coqueiro para adsorção da cafeína.

Difração de raio X (DRX)

Os dados do difratograma da amostra de biocarvão ativado da Figura 14 sugerem que a amostra apresenta um caráter tipicamente amorfo. Essa característica amorfa está relacionada a ativação do carvão, neste caso, alguns picos de difração saem da linha base, caracterizando uma pequena quantidade de material cristalino, referentes a $2\theta = 23,32^\circ$, $29,28^\circ$ e $42,96^\circ$ que podem ser relacionados ao carbono e grafite (ROSA et al., 2018).

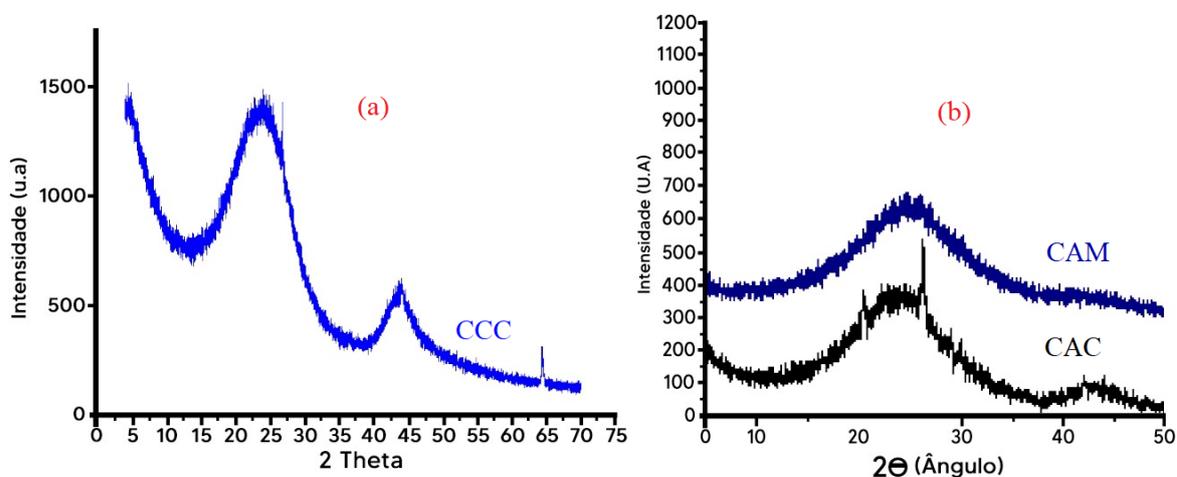
Figura 14 – Difratograma do carvão ativado da folha de coqueiro.



Fonte: Autor, 2020

Outros trabalhos com conclusões semelhantes podem ser vistos na literatura. O difratograma apresentado na Figura 15 (a) é de Raia et al. 2013, onde no seu trabalho com carvão de casca de coco, também verificou a ausência de compostos cristalinos na amostra, caracterizando-se uma estrutura amorfa. Almeida et al., 2019, Figura 15 (b) trabalhou com carvão ativado da casca da semente do maracujá, (CAM) e comparou seu DRX com o de carvão ativado comercial (CAC) onde também apresentou fase amorfa.

Figura 15 – Difratogramas de carvão da casca de coco (a), do carvão ativado da semente de maracujá e do carvão ativado comercial (b).



Fonte: Autor, 2020, adaptado de RAIA et al., 2013 (a) e ALMEIDA et al., 2019 (b)

Schettino Jr. et al. (2007) em seu trabalho com carvão ativado de casca de arroz, obteve difratograma com picos característicos das fases formadas.

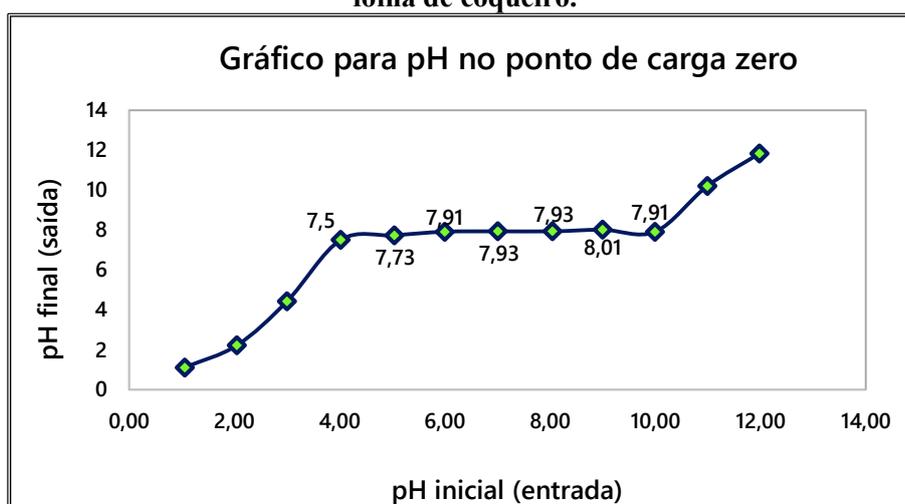
pH no ponto de carga zero (pHPZC)

O ponto de carga zero encontrado para o biocarvão ativado da folha do coqueiro é de pH 8,0, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 16. Assim, quando o carvão ativado for posto em contato com uma solução líquida em que o pH está abaixo do pH_{pzc}, indica que esta superfície é carregada positivamente, ou seja, há a adsorção de um elevado número de ânions de forma a balancear estas cargas positivas. Mas, quando o pH está acima do pH_{pzc}, a superfície está carregada negativamente, adsorvendo com mais facilidade os cátions. A explicação para isso se dá pela atração eletrostrática da carga gerada na superfície do adsorvente e o grupo de ânions ou cátions presente na solução. Desta forma, identificar o pH_{pzc} é uma ferramenta importante para aplicação das análises de adsorção (MAZETTO et al., 2016). Desta forma é fundamental que tenhamos a cafeína num meio com pH 8,0 para potencializar a ação com biocarvão ativado da folha de coqueiro como agente adsorvente e evitar reações iônicas.

É possível explicar o resultado pela constante de dissociação, essa constante varia de acordo com a estrutura molecular. Assim os compostos químicos são transformados em cátions e ânions dependendo dos valores de pKa e pH da solução (Nam et al., 2014). Couto et al. 2014 apresenta a constante de dissociação da cafeína (pKa = 8,3) concluindo que a

adsorção para valores de pH próximo a 8,0 acontece na forma neutra da molécula da cafeína, o que é confirmado pelos experimentos aqui desenvolvidos. Este fato se torna ainda mais relevantes quando Verlicchi et al. (2010) no trabalho que relaciona efluentes hospitalares como fontes de poluentes emergentes, aponta que as estações de tratamento de água residuais urbanas e hospitalares apresentam valores médios de pH entre 7,5 e 8,5.

Figura 16 – Resultado do teste de pH no ponto de carga zero para o biocarvão ativado da folha de coqueiro.



Fonte: Autor, 2020

Adsorção de N_2 pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET)

Os resultados obtidos pela caracterização do carvão ativado de folha de coqueiro pelo método de BET são apresentados na Tabela 7, que representa as propriedades estruturais da amostra como área superficial, volume e tamanho dos poros.

Tabela 7 – Resultados da análise de adsorção de nitrogênio pelo método BET.

Área superficial (m^2/g)	Volume dos poros (cm^3/g)	Tamanho dos poros (ηm)
678,03	0,083	45,48

Fonte: Autor, 2020

De acordo com THOMMES et al. 2015, materiais com poros entre 20 e 50 ηm , são classificados como mesoporosos, desta forma, o carvão ativado da folha de coqueiro analisado neste está dentro dessa faixa. De acordo com Nascimento et al. (2014) a maioria dos trabalhos em meio líquido apresentam materiais com macro ou mesoporosos, em que a ação adsorvente não tem grande correlação com o tamanho de poro. Dentre esses materiais,

as biomassas são largamente utilizadas em processos adsorptivos devido à grande disponibilidade e baixo custo.

A Tabela 8 apresenta o tamanho de poro de alguns materiais na literatura. É importante ressaltar que mesmo sem discutir os processos de ativação envolvidos nas biomassas de comparação, o carvão ativado da folha de coqueiro apresentou uma disposição porosa bastante aceitável para o processo de adsorção.

Tabela 8 – Comparativo de tamanho dos poros de alguns adsorventes.

Biomassa	Tamanho dos poros (nm)	Referência
Casca do amendoim seca	46,3	SILVA et al. (2018)
Carvão ativado da casca do amendoim	40,1	SILVA et al. (2018)
Biocarvão de Ouricuri (<i>Syagrus oronata</i>)	3,98	SANTOS (2019)
Bagaço de coco bruto	43,0	LIMA et al. (2012)
Casca da <i>Mytela falcata</i>	41,0	SILVA (2016)
Carvão ativado do endocarpo de coco	32,95	LUCENA (2018)
Lodo de esgoto	13,44	REIS (2015)

Fonte: Autor, 2020

Ainda sobre os dados da Tabela 8, que foi elaborada sob a pretensão de comparar biomassas que guardassem alguma relação entre elas, chama atenção a semelhança no tamanho dos poros com o bagaço do coco, endocarpo do coco e casca de amendoim, ao mesmo tempo em que era esperada a mesma ordem de valor com o biocarvão de Ouricuri, o que não aconteceu.

Fatores como impedimento estérico (efeitos relativos a quantidade de espaço de cada átomo na molécula) e sítio ativo não específico para o adsorvato em questão podem ser limitantes para o uso do adsorvente. No caso da molécula da cafeína, existe um eixo longo de 0,78 nm e um curto com 0,61 nm de comprimento uma altura de 0,21 nm (PENDOLINO, 2014), isso significa que o diâmetro do poro do biocarvão, 45,48 nm, é muito maior que as dimensões da molécula da cafeína o que possibilita o acesso da molécula aos sítios ativos disponíveis para adsorção.

Em relação a área superficial, o valor de 678,03 m²/g confere ao biocarvão em estudo um parâmetro que o coloca entre os mais aceitáveis para o processo de adsorção quando relacionado aos materiais usados para comparação elencados na Tabela 9.

Tabela 9 – Comparativo de áreas superficiais de diversas biomassas.

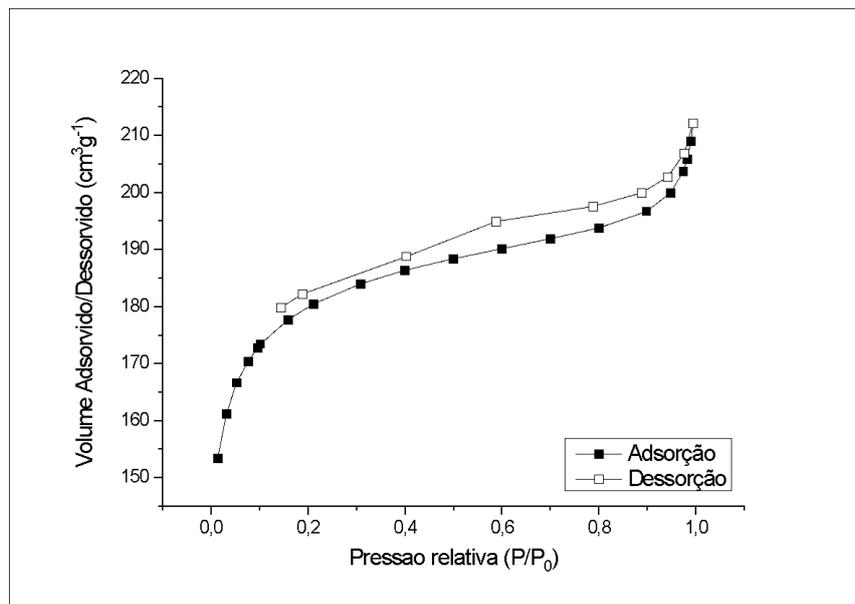
Biomassa	Área superficial (m²/g)	Referência
Sabugo de milho	501	PRISCILA et al. (2015)
Casca de Nozes	427	COSTA et al. (2015)
Lodo de esgoto	612	REIS ET AL. (2015)
Palha de azevém	29,93	SILVA et al. (2018)
Torta de mamona	310,94	FERREIRA (2019)
Borra de café	0,97	PRIMAZ (2018)
Sementes de algodão	0,73	PRIMAZ (2018)
Sementes de Acácia	372	RAHMAN (2018)
Bolo de óleo de girassol	240	KARAGOZ (2008)
Serragem de acácia	240	MOHAMED (2008)
Carvão ativado do mesocarpo de coco	478	LIMA (2013)
Carvão ativado do endocarpo de coco	658,89	LUCENA (2018)
Carvão ativado de bambu	684,69	MORAIS et al. (2019)
Biocarvão de Ouricuri (<i>Syagrus oronata</i>)	71,61	SANTOS (2019)
Carvão ativado de casca de coco de dendê	622,57	FERREIRA et al. (2018)
Carvão ativado da casca do amendoim	402,6	SILVA et al. (2018)

Fonte: Autor, 2020

Lima, 2013, ratificou a influência do processo de ativação do carvão na disposição final dos poros e da área superficial, ainda de acordo com o autor estas variáveis são importantes como agente catalisador, sendo fundamental elevar a temperatura pois esta tem destaque no custo final do processo. O biocarvão ativado usado neste trabalho mostrou-se, em área superficial valores na mesma ordem de biomassas derivadas da mesma planta como endocarpo e mesocarpo do coco, do coco de dendê assim como chamou atenção o carvão ativado do bambu com 684,69 m²/g, porém, fica para um trabalho futuro um estudo mais rigoroso sobre esta relação de lignina e celulose dessas duas biomassas.

Com os dados obtidos na adsorção de Nitrogênio pelo método de BET, foi possível construir as curvas de adsorção e dessorção para o biocarvão estudado, que são apresentadas na Figura 17. O formato da isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção (GREGG e SING, 1982).

Figura 17 – Curva de Adsorção/Dessorção do biocarvão ativado da folha de coqueiro.



Fonte: Autor, 2020

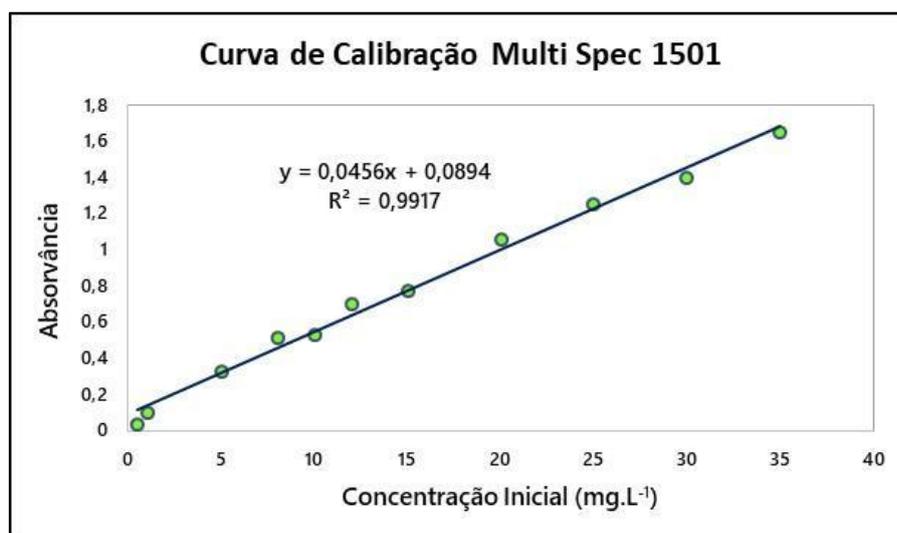
A isotermas de adsorção/dessorção é classificada como tipo IV, como pode ser observado na adsorção e dessorção das curvas da Figura 17, dando ao biocarvão ativado de folha de coqueiro a característica de material mesoporoso (BISPO, 2018). Outra observação relevante é a partir de 0,1 P/P₀ o que também caracteriza uma região mesoporosa devida a histerese que também define a adequação ao modelo de isoterma tipo IV, semelhantes aos carvões ativos comerciais (BISPO, 2018; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2017).

A elevada histerese apresentada na curva de dessorção é uma limitação, pois, apesar de adsorver facilmente o nitrogênio, não é capaz de liberá-lo com a mesma facilidade (SILVA, 2019). Este acontecimento ocorreu também com as isotermas do carvão ativado do mesocarpo do coco verde no trabalho de Lima (2013).

5.4. Estudo de Adsorção

A leitura em UV da absorvância da solução de cafeína a 75 mg/L com 50 mg de biocarvão foi 0,0882879 ABS enquanto que a leitura da absorvância em UV da solução de 75 mg/L de cafeína sem o biocarvão foi de 3,52879 ABS. A Figura 18 aponta a curva de calibração do equipamento como o R² caracterizando uma boa aderência do modelo usado aos experimentos realizados.

Figura 18 – Curva de calibração Multi Spec 1501.



Fonte: Autor, 2020

A Tabela 10 mostra os resultados do teste de adsorção rápida para o experimento da cinética de adsorção com uma boa quantidade de cafeína adsorvida pelo biocarvão para o valor inicial de concentração definido em 75 mg/L, sendo então um bom ponto de partida para a determinação do modelo cinético de adsorção como também foi usado por François et al. (2016).

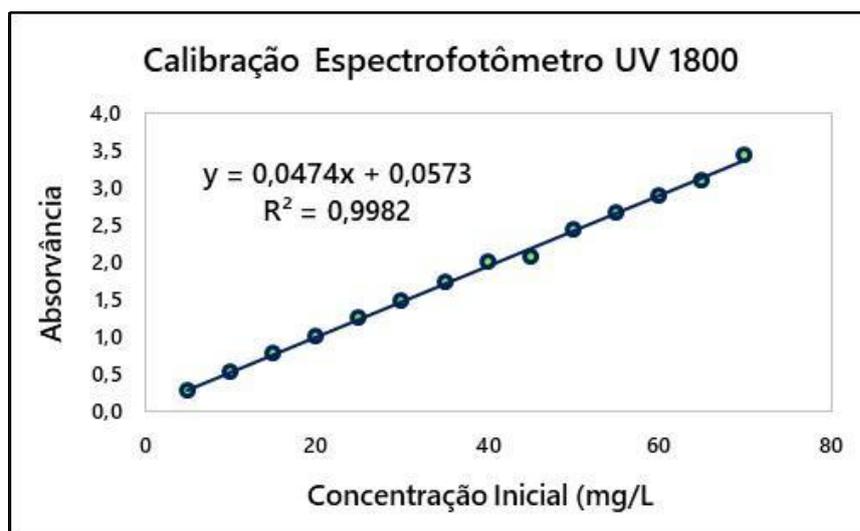
Tabela 10 – Parâmetros cinéticos do teste de adsorção rápida.

Concentração Inicial 75 mg/L	Absorvância	Concentração final C _f (mg/L)	Quantidade adsorvida no equilíbrio, q _e (mg/g)	Percentual de remoção, q _e (%)
Com o biocarvão	0,08829	0,3639	44,7816	99,5
Sem o biocarvão	3,52879	74,5129	NA	NA

Fonte: Autor, 2020

Embora para o teste de potencial absorvivo tenhamos usado o Espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis Multispec 1501, na Figura 19 é definido o modelo para relação entre absorvância e concentração para o Espectrofotômetro Shimadzu UV 1800, onde o R² também apresenta o valor de 0,9982 caracterizando também uma boa aderência do modelo usado aos experimentos que foram realizados nesse equipamento.

Figura 19 – Curva de calibração UV 1800.



Fonte: Autor, 2020

Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi realizado adotando nas condições operacionais obtidas nos ensaios preliminares, porém, na condição de 25 mg/L de cafeína os ensaios não se mostraram confiáveis e esta condição foi retirada da análise. Os resultados mostraram um comportamento típico próximos ao tempo zero, com a taxa de adsorção elevada, sendo alcançado o equilíbrio em 30 minutos para as concentrações usadas (75 e 125 mg/g de cafeína), em François et al. (2016), o tempo de diminuição da taxa de adsorção foi para 50 minutos para um carvão comercial como adsorvente, mas Santos, (2019), não obteve êxito na adsorção de cafeína em seus estudos cinéticos.

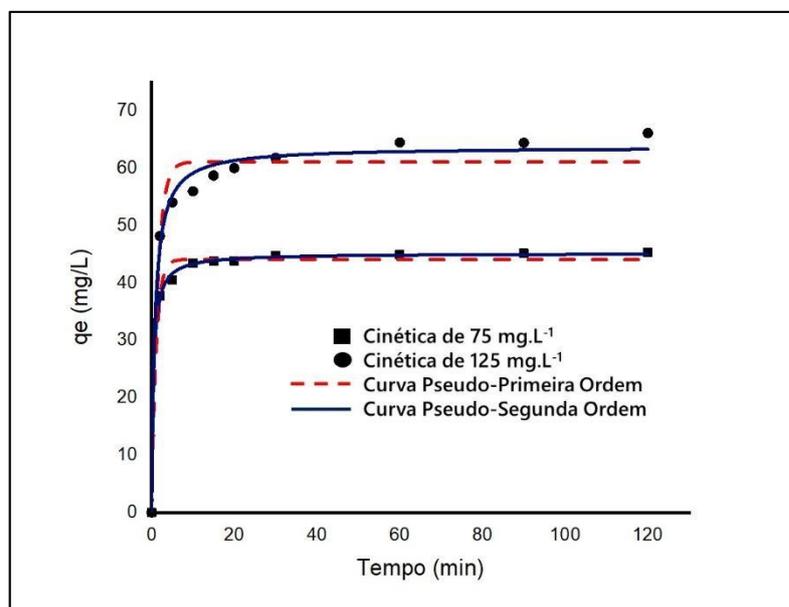
Para melhor interpretar os resultados cinéticos em termos quantitativos, os dados experimentais foram ajustados a diferentes modelos matemáticos usando o software Origin® 2019b Graphing & Analysis. Na Tabela 11 estão relacionados os parâmetros obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e os resultados relativos à modelagem estão apresentados na Figura 20.

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos obtidos dos ajustes dos dados experimentais da adsorção de cafeína em carvão aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Concentração Inicial mg/L	Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem			
	R ²	q _e (mg/g)	ARE (%)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g)	ARE (%)	k ₂ (min ⁻¹)
75	0,7442	43,68	0,203	0,9657	0,963	45,01	0,87	0,0537
125	0,6438	59,53	3,73	0,7843	0,8935	63,69	2,45	0,0240

Fonte: Autor, 2020

Figura 20 – Quantidade de cafeína adsorvida em biocarvão ativado de folhas de coqueiro (*Cocos nucifera* L.) em função do tempo e ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ($C_0 = 75$ e 125 mg.L⁻¹).



Fonte: Autor, 2020

A capacidade de adsorção no equilíbrio resultou em 44,00 e 64,00 mg/g para os testes cujas concentrações de biocarvão ativado de folhas de coqueiro (*Cocos nucifera* L.) foram de 75 e 125 mg/L, respectivamente. Os resultados mostraram uma melhor adequação dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem para todas as concentrações iniciais de cafeína ensaiadas, conclusão validada pelos maiores coeficientes de determinação (R^2) embora para 75 mg/L o valor do erro médio relativo (ARA) tenha sido menor. Além disso, os valores de q_e calculados a partir do modelo (45,01 e 63,69 mg/g) foram bastante próximos dos correspondentes q_e experimentais (44,00 e 64,00 mg/g), quando comparados com os dados do modelo de pseudo-primeira ordem.

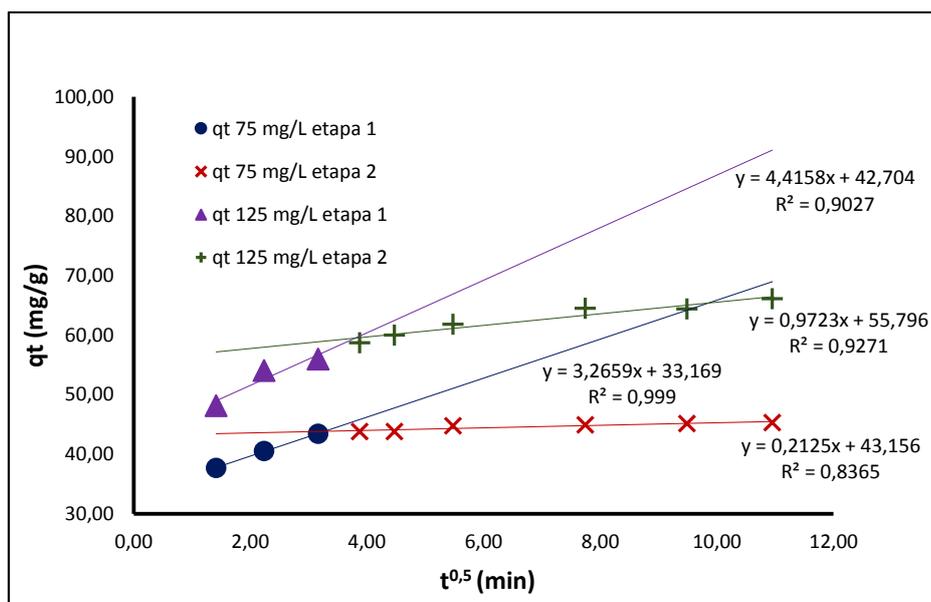
Por diferença mínima, quando se avalia os valores de q_e , é possível determinar que o modelo pseudo-segunda ordem obteve melhores resultados quanto aos dados estatísticos R^2 e ARA para capacidade adsorptiva experimental em relação ao calculado. Embora os modelos utilizados não descrevam o mecanismo de adsorção, ambos assumem que a força motriz que causa a adsorção é a diferença entre a concentração média da fase sólida e a concentração de equilíbrio (MEILI et al., 2019, CHANG et al., 2004, YANG et al., 2005) sendo que para modelos de pseudo-segunda ordem a diferença entre as concentrações tem influência quadrática na taxa de adsorção (Chang e Juang, 2004; Yang e Al-Duri, 2005).

Na pesquisa realizada por Nascimento et al. (2014), um outro parâmetro para

enquadramento no modelo de pseudo-segunda ordem é definido como aplicável se a curva “ t/qt ” por “ t ” apresentar uma relação linear próximo de 1. Para o ensaio com 75 mg/L, este parâmetro apresentou $R^2 = 1,00$ e para o ensaio com 125 mg/L de cafeína o resultado foi $R^2 = 0,9997$, o que dá melhor fundamentação para assumir o modelo de pseudo-segunda ordem como mais adequado.

O modelo de difusão intrapartículas, Weber-Morris (1963), enfatiza que a adsorção é um processo de várias etapas que envolve o transporte do adsorvato (cafeína) da solução para a superfície externa e depois para os poros internos do biocarvão (Weber e Chakravorti, 1974). Ao traçar um gráfico qt versus $t^{0,5}$, é observado um gráfico multi-linear na Figura 21, implicando que mais de uma etapa participou da adsorção da cafeína pelo biocarvão da folha de coqueiro (WANG E WANG, 2017).

Figura 21 – Modelo de difusão intrapartícula Weber-Morris para cafeína adsorvida em biocarvão ativado de folhas de coqueiro (*Cocos nucifera* L.).



Fonte: Autor, 2020

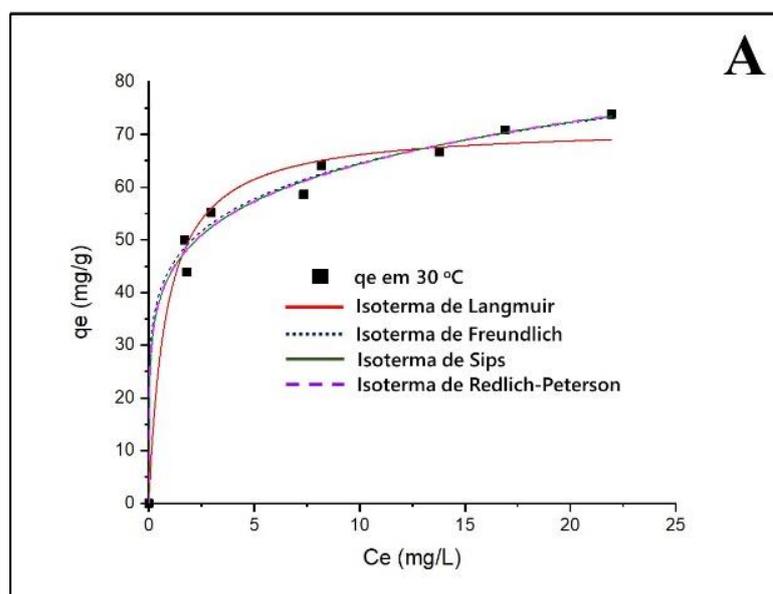
Como nos experimentos para 75 mg/L e 125 mg/L os comportamentos foram similares sobre as etapas envolvidas na adsorção da cafeína pela superfície do biocarvão, então vamos discutir o experimento de 75 mg/L e suas conclusões se estenderão para o experimento de 125 mg/L. É possível observar que para o intervalo de 2 até aproximadamente 40 minutos, a difusão intrapartícula não foi o mecanismo predominante na adsorção, pois na primeira etapa do processo o coeficiente linear, que define o coeficiente de difusão, kd , é diferente de zero, no caso $3,26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$ e o valor de I é igual a aproximadamente $33,17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Na etapa seguinte, temos que há uma redução na constante de difusão, $kd = 0,2125$

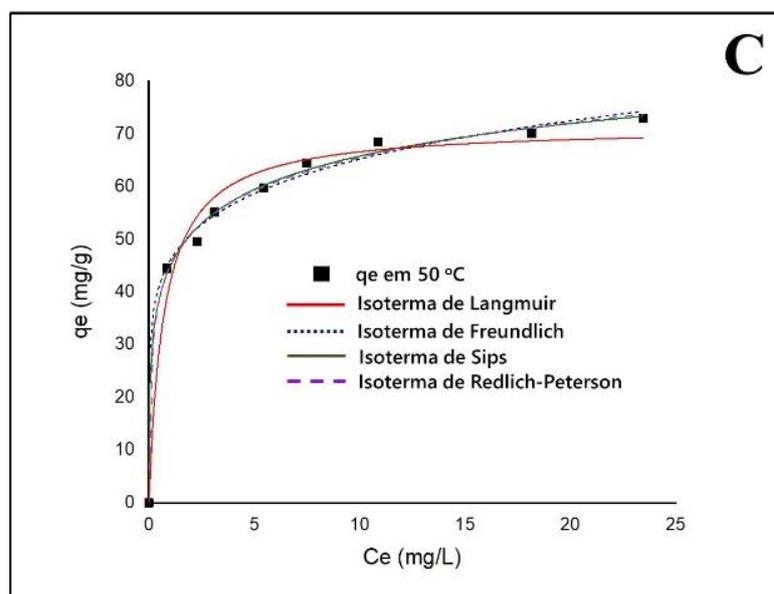
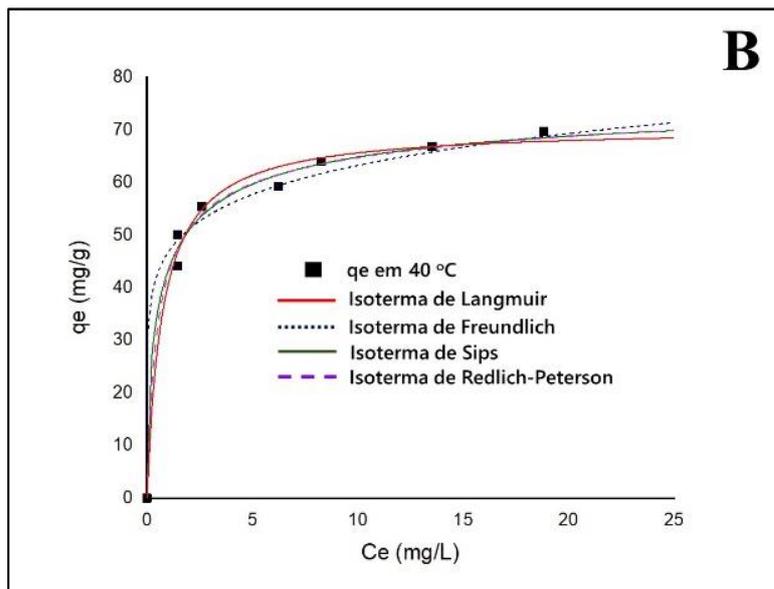
$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e o aumento do valor de I é $43,156 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Estes dois efeitos combinados indicam a diminuição da difusão intrapartícula. Esse comportamento também foi observado por Sousa Neto, et al. (2011) onde quando foi estudado o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado à adsorção do Cu^{2+} em solução sintética (100 mg L^{-1}) sobre o bagaço de coco.

Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção, mostradas na Figura 22, tem como objetivo principal determinar qual o mecanismo de interação entre as moléculas de caféina e do biocarvão ativado da folha do coqueiro. Giles et al. (1960) descreve uma classificação de curvas de isotermas de adsorção e sugere que sua forma pode ser usada para definir o mecanismo de adsorção, natureza física do soluto, superfície do substrato e área superficial específica do produto.

Figura 22 – Concentração de caféina adsorvida por biocarvão ativado de folhas de coqueiro (*Cocos nucifera* L.) no equilíbrio em função da concentração inicial ($C_0 = 75$ a 145 mg/L) sob diferentes temperaturas, 30°C (A), 40°C (B) e 50°C (C).





Fonte: Autor, 2020

De acordo com a classificação de Giles, as isothermas do experimento podem ser consideradas do tipo L, elas apresentam uma curvatura inicial voltada para baixo, indicando uma redução na disponibilidade dos locais ativos com o aumento da concentração do biocarvão ativado, o que indica que, à medida que mais locais no adsorvente são ocupados,

fica mais difícil para uma molécula de cafeína encontrar um local vazio. Além disso, essas isotérmicas também indicam a saturação da superfície na qual a cafeína tem mais afinidade pelo biocarvão do que com as moléculas já adsorvidas (ALVES et al., 2019; CORTES et al., 2018). Nas formas das partes superiores, todas as curvas são isotérmicas do tipo L2, e os platôs sugerem que todos os locais disponíveis na superfície original do adsorvente sejam preenchidos (GILES et al. 1960).

Percebe-se que a capacidade de adsorção apresenta uma certa constância para o perfil de temperatura usado nos experimentos (30, 40 e 50 °C) isso pode significar uma minimização dos efeitos de colisão térmica (CORTES, 2018), esses resultados também foram encontrados nos trabalhos de Carrales-Alvarado et al. (2014), Loredó-Cancino et al. (2014), Olu-Owolabi et al. (2017) e Henrique, (2020).

Para avaliar melhor o mecanismo de adsorção, como a superfície do adsorvente se comporta e a razão de partição adsorvato/adsorvente, são usados modelos isotérmicos não lineares e são feitos ajustes aos dados experimentais. Para isso, quatro modelos foram testados: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, e os parâmetros de ajustes obtidos em cada modelo estão na Tabela 12.

Os resultados não mostraram uma situação uniforme para os critérios estatísticos definidos, ou seja, coeficiente de correlação R^2 e $R^2_{ajustado}$ (quanto maior melhor) e erro médio (ARE) e coeficiente de Akaike (AIC) quanto menor melhor. Caracterizando apenas por R^2 , todos os modelos apresentam valores acima de 0,98 o que torna esse critério não decisivo. O segundo critério a ser analisado foi o $R^2_{ajustado}$ onde os melhores ajustes ficaram com os modelos de Redlich-Peterson e Sips. A menor variância dos valores de ARE estão dentro do modelo de Redlich-Peterson embora pelo critério de AIC a menor variância esteja no modelo de Freundlich, como o modelo de Redlich-Peterson possui elementos das equações de Langmuir e Freundlich, sendo que para valores da constante β próximo de 1, e no nosso caso isso acontece, o modelo de Redlich-Peterson apresenta características de Freundlich, já para valores de β próximo de 0 apresenta características de Langmuir, então o modelo de Redlich-Peterson pode representar os dados de equilíbrio do experimentos.

Desta forma, fica evidente a complexidade da molécula de cafeína e da estrutura do biocarvão ativado da folha de coqueiro. Por isso, outros parâmetros devem ser avaliados a fim de abordar completamente o mecanismo de adsorção, que não pode ser totalmente determinado apenas pela avaliação de modelos cinéticos e de equilíbrio. Portanto, o estudo da termodinâmica de adsorção pode ajudar a entender melhor o fenômeno físico-químico.

Tabela 12 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

MODELOS	PARÂMENTROS	30°C	40°C	50°C
Langmuir	$q_{\text{exp(max)}}(\text{mg/g})$	73,83	69,79	72,94
	$q_{\text{calc(max)}}(\text{mg/g})$	73,13	70,51	71,39
	$K_L (\text{L/mg})$	1,343	0,987	1,393
	R^2	0,980	0,989	0,976
	R^2_{ajustado}	0,40	0,40	0,40
	ARE	3,96	2,99	4,83
	AIC	22,97	18,72	24,85
Freundlich	n	5,89	7,56	6,54
	$K_F [(\text{mg/L})(\text{L/g})^{1/n}]$	43,55	46,66	45,87
	R^2	0,989	0,987	0,994
	R^2_{ajustado}	0,40	0,40	0,40
	ARE	3,61	3,09	1,95
	AIC	19,66	19,10	13,02
Redlich-Peterson	$K_R (\text{L/mg})$	292,00	149,76	599,29
	$a (\text{L/mg})^\beta$	12,75	2,52	12,39
	B	0,847	0,943	0,867
	R^2	0,989	0,992	0,998
	R^2_{ajustado}	0,75	0,75	0,75
	ARE	3,61	2,83	1,92
	AIC	25,16	21,96	18,05
Sips	$q_{\text{max}}(\text{mg/g})$	158,99	78,22	115,39
	$K_s(\text{L/mg})$	0,367	1,235	0,633
	m_s	0,271	0,594	0,322
	R^2	0,989	0,992	0,996
	R^2_{ajustado}	0,75	0,75	0,75
	ARE	3,77	2,82	1,90
	AIC	25,26	22,08	16,89

Fonte: Autor, 2020

A fim de enquadrar o desempenho do adsorvente investigado na literatura pertinente e ter uma avaliação direta de sua real aplicabilidade foi elaborada a Tabela 13, nela são apresentados dados para uma comparação dos desempenhos alcançados por diferentes tecnologias em termos de quantidade máxima de remoção de cafeína.

Além disso, dados de remoção de cafeína por adsorção adotando adsorventes alternativos também são relatados como: Carvão ativado em pó e granulado combinados

(ACERO et al., 2012), Nanotubos de carbono comercial de paredes múltiplas (GIL et al., 2018), Argila Sepiolita (SOTELO, 2013), Biocarvão ativado da folha do abacaxi (BELTRAME, 2018) entre outros.

É importante destacar alguns adsorventes que apresentam adsorção máxima maior que o biocarvão ativado da folha do coqueiro como Carvões xerogéis sintetizados (ÁLVAREZ et al., 2014), Biocarvão ativado da folha do abacaxi (BELTRAME, 2018), Carvão ativado granulado comercial (GIL et al., 2018) e Carvão ativado em leito fixo (SOTELO et al., 2011) mas em todos esses casos o tempo para o equilíbrio foi consideravelmente maior em relação ao objeto deste estudo.

Tabela 13 – Comparativo de adsorção máxima de algumas biomassas.

Adsorvente	$q_{e_{max}}$ (mg/g)	Condições	Referência
Carvão ativado em pó e granulado combinados	12,63	24 h, 20 °C	ACERO et al. 2012
Carvões xerogéis sintetizados	182,5	48 h, 30 °C	ÁLVAREZ et al. 2014
Carbono oxidado derivado da <i>Luffa cylindrica</i>	59,88	24 h, 25 °C	ANASTOPOULOS et al., 2019
Biocarvão de agulhas de pinheiro	6,54	150 min, 40 °C	ANASTOPOULOS et al., 2020
Biocarvão ativado da folha do abacaxi	155,5	4 h, 25-55 °C	BELTRAME, 2018
Biocarvão da fibra de Fique	19,55	16 h, 25 °C	CORREA-NAVARRO, et al., 2019
Nanotubos de carbono comercial de paredes múltiplas	4,18	2 h, 25 °C	GIL et al. 2018
Carvão ativado granulado comercial	88,00	2 h, 25 °C	GIL et al. 2018
MgAl-LDH/Biocarvão de osso bovino	26,219	30 min, 40 °C	LINS et al. 2019
Carvão ativado em leito fixo	270,0	3 dias, 30 °C	SOTELO et al. 2011
Argila Sepiolita	48,7	12h, 25 °C	SOTELO, 2013
Biocarvão ativado da folha de coqueiro	73,83	40 min, 30 °C	Este trabalho

Fonte: Autor, 2020

5.5. Parâmetros Termodinâmicos

Em termos de termodinâmica o processo de adsorção da cafeína em biocarvão ativado da folha de coqueiro, teve seus parâmetros, os valores de energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°), determinados e mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de cafeína em biocarvão ativado da folha de coqueiro (*Cocos nucifera* L.).

30 °C	ΔG° (kJ/mol)		ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
	40 °C	50 °C		
- 49,10	- 48,99	- 54,28	- 28,35	0,253

Fonte: Autor, 2020

Os valores negativos, de ΔG° , - 49,10, - 48,99, - 54,28 kJ/mol, determinam que a adsorção é espontânea, principalmente porque o mesmo comportamento ocorreu independentemente da temperatura do experimento o que deixa o processo mais favorável com o aumento da temperatura (MEILI et al., 2019), além disso o valor de ΔS° baixo, 0,253 kJ/mol, pode indicar que houve uma alteração na estrutura do adsorvente e aumento da aleatoriedade durante a fixação da cafeína nos sítios ativos presentes no compósito (MEILI et al., 2019); (Chen et al., 2009); (Fu et al., 2015); (Ma et al., 2012); (Silva et al., 2017). Outro ponto importante é o valor de ΔH° posto entre -4 e -40 kJ/mol o que caracteriza forte tendência a adsorção física e o sinal do ΔS° sendo positivo indicaria também a direção para adsorção física (CRINI e BADOT, 2008).

CONCLUSÕES

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES

A cultura do coco no Brasil utiliza uma parcela significativa da área dedicada ao agronegócio, o que potencializa o objetivo geral deste trabalho. A partir dos resultados obtidos neste estudo, constata-se que a pirólise realizada com o a folha do coqueiro nas condições aqui definidas, apresentou uma conversão de 100% desta biomassa em bio-óleo, biogás e biocarvão, tendo este último alcançado bons resultados de capacidade adsorptiva da cafeína depois de ativado com carbonato de potássio. Assim, este trabalho desenvolve um processo de agregação de valor ao grande volume de biomassa ora descartada oferecendo uma alternativa para redução de um contaminante emergente, cafeína, no ambiente.

A análise termogravimétrica da biomassa *in natura* apresenta características bem definidas de perda de umidade até 200 °C, carbonização entre 150 e 500 °C e a partir daí uma estabilização da taxa de conversão definindo a temperatura ideal do processo de pirólise em 500 °C. A pirólise lenta feita em triplicata apresentou um rendimento médio de biocarvão de 33,98 %.

Depois de ativado com carbonato de potássio, foram realizados ensaios para caracterização do biocarvão. A difração de raio X apresentou o biocarvão como um material amorfo possivelmente atribuída ao processo de ativação usado, mesmo assim alguns picos são apresentados em $2\theta = 23,32^\circ$, $29,28^\circ$ e $42,96^\circ$ o que justifica uma pequena quantidade de material cristalino como carbono e grafite.

Os ensaios para determinação do pH de carga zero identificaram um processo de adsorção eficiente num valor de pH de 7,9 o que expõe uma reação favorecida pelo pKa da cafeína e por não demandar recursos para enquadramento desse parâmetro para maximizar a adsorção.

A análise de adsorção de N₂ por BET apresentou um biocarvão com área superficial de 678,03 m²/g, o que é bastante aceitável quando comparado a outras biomassas e processos de adsorção e corrobora um dos principais objetivos deste trabalho, neste caso especificamente percebe-se que biomassas que apresentam área superficiais maiores também apresentam processos com tempo de equilíbrio elevados. Os mesoporos tem tamanhos de 45,48 nm e quanto comparados a dimensões da molécula de cafeína confere ao biocarvão em estudo boas características de adsorção deste poluente. Esta característica também aparece nas análises realizadas nas curvas de adsorção/dessorção onde o enquadramento no tipo IV reforça o apelo dos mesoporos supracitado.

A cinética de adsorção com as concentrações de 75 e 125 mg/L alcançou o equilíbrio

em 30 minutos e capacidade de adsorção de 44,00 e 64,00 mg/g respectivamente e modelagem por diferença mínima para pseudo-segunda o que sugere que o mecanismo de adsorção é dominado pela diferença de concentração inicial e concentração no equilíbrio. A análise feita sob o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris também definiu que na maior parte do tempo, de 2 a 40 minutos, a difusão intrapartícula como mecanismo principal de adsorção não tem relevância.

Uma outra abordagem para definir o mecanismo de adsorção foi desenvolvida na análise das isotermas de adsorção, onde pelo modelo de Giles et al. (1960) a curva característica tipo L indica uma dificuldade maior de adsorção a medida que os sítios ativos são preenchidos pela cafeína reforçando que a diferença de concentração de adsorvente e adsorvato é imperativa. Os parâmetros para enquadrar o comportamento do experimento no modelo de Redlich-Peterson foram bastante discutidos e assumidos por diferença mínima o que mostra como é complexo a determinação do modelo de adsorção da cafeína como o carvão ativado de folha de coqueiro porém, os parâmetros termodinâmicos nos mostram uma reação espontânea de adsorção pela energia livre de Gibbs (ΔG°) e valores menores que zero e entalpia (ΔH°) com o valor de $-28,35$ kJ/mol leva o processo para uma caracterização de adsorção física.

Assim, o processo aqui estudado é posto como viável onde a adsorção da cafeína pelo biocarvão ativado da folha do coqueiro é realizada de forma eficiente, em temperaturas e tempo pequenos, com componentes termodinâmicos que reafirmam a adsorção física da cafeína de forma espontânea mas, esse estudo permite outros trabalhos, principalmente na caracterização dos elementos que compõe a biomassa *in natura*, o carvão ativado produzido e o bio-óleo gerado, além de avançar na exploração de outras concentrações de equilíbrio por ser esse o principal parâmetro do mecanismo de adsorção.

REFERÊNCIAS

CAPÍTULO VII

7. REFERÊNCIAS

AEB – Anuário Estatístico do Brasil, volume 78. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE**, 2018

ACERO, J. L.; BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; TEVA, F. Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent. **Chemical Engineering Journal**, 2012.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1997.

ADANS, M. R., & DOUGAN, **Waste products - Coffee Technology**. Londres: Elsevier Applied Science, 1985.

ALIAS, N. et al. Thermogravimetric analysis of rice husk and coconut pulp for potential biofuel production by flash pyrolysis. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 18, p. 705–710, 2014.

ALMEIDA, R. P.; ACIOLE, R. C. G.; BARROS, I. C. L.; NASCIMENTO, L. A.; PEÇANHA, S.R. Utilização de carvão ativado do resíduo da semente do maracujá para remoção de azul de metileno. 59º Congresso Brasileiro de Química, **Anais**. 2019.

ALMEIDA, T. M.; BISPO, M. D.; CARDOSO, A. R. T.; MIGLIORINI, M. V.; SCHENA, T.; CAMPOS, M. C. V.; MACHADO, M. E.; LOPEZ, J. A.; KRAUSE, C.; CARAMÃO, E. B. Preliminary Studies of Bio-Oil from Fast Pyrolysis of Coconut Fibers. **J. Agric. Food Chem.**, 61, 6812–6821, 2013.

ALMEIDA, V. N. L.; BRUNO, R. L. Biodigestor orgânico: Geração de energia elétrica através de biogás. **Revista Científica da FHO UNIARARAS**, v.4, n.2, p.1-9, 2016.

ÁLVAREZ, R. S.; RIBEIRO, H.T.; GOMES, J.L.; SOTELO, J. García. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, 2014.

ALVES, A. C. F.; ANTERO, Romario V. P.; OLIVEIRA, Sergio B. de; OJALA, Satu A.; SCALIZE, Paulo S. Activated carbon produced from waste coffee grounds for an effective removal of bisphenol-A in aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05717-7>, 2019.

ANASTOPOULOS, I; PASHALIDIS, I. The application of oxidized carbon derived from *Luffa cylindrica* for caffeine removal. Equilibrium, thermodynamic, kinetic and mechanistic analysis. **Journal of Molecular Liquids**. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112078>, 2019.

ANASTOPOULOS, I; KATSOUROMALLI, A.; PASHALIDIS, I. Oxidized biochar obtained from pine needles as novel adsorbent to remove caffeine from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112661>, 2020.

ANASTOPOULOS, I; PASHALIDIS, I; ORFANOS, A. G.; MANARIOTIS, I. D.; ANDERSON, D. R.; BURNHAM, K. P. Avoiding pitfalls when using information-theoretic

methods. **Journal of Wildlife Management**, v.66, p.912-918, 2002.

ANDRADE, R. G. S. A.; MELO, K. R. B.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; MEILI, L. Caracterização do biocarvão obtido a partir da pirólise do endocarpo do coco (*Cocos Nucifera* L.). In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2017, São Carlos, SP. **Anais...** Universidade de São Carlos - UFSCar - São Carlos, 2017.

ANDRADE, A. M.; PASSOS, P. R. A.; MARQUES, L. G. C.; OLIVEIRA, L. B.; VIDAURRE, G. P.; ROCHA, J. D. S. Pirólise de resíduos do coco-da-baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal. **Revista Árvore**, v.28, n.5, p.707-714, 2004.

ANDRADE, R. S.; CARVALHO JÚNIOR, J. I. T.; SILVA, M. I.; LIMA, I. S.; NASCIMENTO, A. Produção e Caracterização de biocarvão de diferentes resíduos orgânicos. In: III Reunião Nordestina de Ciência do Solo, Aracaju, SE. **Anais**, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ. **Indicadores da Indústria de Café 2018**. Disponível em: <http://abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria/indicadores-da-industria-de-cafe-2018/>. Acesso em: 06/08/2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Carvão mineral – Determinação de carbono fixo. **ABNT NBR8299 (MB1899)**, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Carvão mineral – Determinação do teor de cinzas. **ABNT NBR 8289 (MB1891)**, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Carvão mineral – Determinação do teor de matérias voláteis. **ABNT NBR8290 (MB1892)**, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Carvão Mineral – Determinação de umidade. **ABNT NBR 8293 (MB1893)**, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6023**. Informação e documentação: referências - elaboração. Rio de Janeiro: ABNT, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 14001**. Informação e documentação: referências - elaboração. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 2001. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.

BAYERBACH, R.; MEIER, D.; J. Anal. **Appl. Pyrol**, 2009, 85, 98.

BELTRAME, K. K.; CAZETTA, A. L.; SOUZA, P. S.C. de; SPESSATO, L.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2018.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre Zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. In: 3rd

International Workshop Advances in Cleaner Production. **Anais...**

BISPO, M. D. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais de coco e de café através da pirólise: caracterização da fração líquida e aplicação analítica do biochar do coco.** Tese de Doutorado. Universidade Tiradentes – UNIT, Aracajú, 2018.

BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel.** 2015. Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

BOTOMÉ, M. L. **Produção de carvão ativado a partir de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (cca) para adsorção de dióxido de carbono (co₂).** Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias. Instituto Federal de Caixias do Sul. Caixias do Sul, 2016.

BRAINER, M. S. C. P. **Produção de coco:** O Nordeste é destaque nacional. Caderno Setorial ETENE. Ano 3, nº 61, dezembro 2018.

BRIDGWATER, A.V. **Biomass Fast Pyrolysis.** Thermal Science, Vol.8, p.21-49, 2004(b).

BRIDGWATER, A.V. **Biomass for energy.** Journal of the Science of Food and Agriculture, Vol. 86, p.1755-1768, 2006.

BRIDGWATER, A. V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading.** Biomass and Bioenergy, 38, 68–94. Doi:10.1016/j.biombioe, 2011

BROWN, R. C. 2011. **Thermochemical Processing of Biomass:** Conversion into Fuels, Chemicals and Power, John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

CABRAL, M. M. S. **Aproveitamento da casca do coco verde para a produção de etanol de segunda geração.** 2015. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió - AL.

CAMBUI, E. V. F.; ARAGÃO, W. M.; LEAL, M. L. S. Variabilidade Genética entre Cultivares de Coqueiro Anão (*Cocos nucifera* L. - Var. Nana). **Revista Brasileira de Biociências**, v.5, supl.1, p.165-167, 2007.

CAMPOS, N. F.; SANTOS, J. H. L.; BARBOSA, C. M. B. M.; DUARTE, M.M.M.B. Caracterização de carvão ativado da palha de coqueiro e avaliação do uso na remoção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de querosene de aviação. **Anais...** In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis, SC.

CARVALHO, J. L. N.; CERRI, C. E. P.; FEIGL, B. J.; PÍCCOLO, M. C.; GODINHO, V. P.; CERRI, C. C. Carbon sequestration in agricultural soils in the Cerrado region of the Brazilian Amazon. **Soil & Tillage Research**, v.103, n.2, p.342-349, 2009.

CARRALES-ALVARADO, D. H., OCAMPO-PÉREZ, R., LEYVA-RAMOS, R., & RIVERA-UTRILLA, J. Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. **Journal of Colloid and Interface Science**, 436, 276–285, 2014. doi:10.1016/j.jcis.2014.08.023.

CAZETTA, A. L.; VARGAS, A. M. M.; NOGAMI, E. M.; KUNITA, M. H.; GUILHERME, M. R.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; MORAES, J. C. G.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v.174, p.117-125, 2011.

CHANG, M.-Y., & JUANG, R.-S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, 278(1), 18–25, 2004. doi:10.1016/j.jcis.2004.05.029.

CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, vol. 164, p. 168-177, 2010.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorbente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG.

COQUEIRO. In: IPHAN: Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional. Disponível em: <<http://portal.iphan.gov.br/uploads/ckfinder/arquivos/012%20Coqueiro.pdf>>. Acesso em: 27/08/2019.

CÔRTEZ, Leticia N.; DRUZIAN, Susanne P.; STREIT, Angélica F. M.; SANT'ANNA, Tito R.; JUNIOR, Cadaval; COLLAZZO, Gabriela C.; DOTTO, Guilherme L. Preparation of carbonaceous materials from pyrolysis of chicken bones and its application for fuchsine adsorption. **Environmental Science and Pollution Research** <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3679-2>, 2018.

CORTEZ, L. A. B.; PEREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D.; JORDAN, R. A.; MESA, H. R. M. Processamento de casca e fibra de coco verde por carbonização para agregação de valor. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v.3 n.1, p.21-30, 2009.

CORREA-NAVARRO, Y. M.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L.; RODRÍGUEZ-ESTUPIÑAN, P. Caffeine Adsorption by Figue Bagasse Biochar Produced at Various Pyrolysis Temperatures. **Oriental Journal of Chemistry**, <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/350205>, 2019

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. **Rev. Virtual Quim.**, 2015, 7 (4), 1272-1285. Data de publicação na Web: 3 de março de 2015.

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.1272-1285, 2015.

COUTO JR., O. M.; M, I; FONSECA, I. M.; ARROYO, P. A.; SILVA, E. A.; BARROS, M. A. S. D. Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. **The canadian journal of chemical engineering**. Volume 93, january 2015.

CRINI, G. and BADOT, P.M. Application of Chitosan, a Natural Aminopolysaccharide, for Dye Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Processes Using Batch Studies: A Review of Recent Literature. **Progress in Polymer Science**, 33, 399-447, 2008.

CUNHA, M. R. **Carvão ativado de capimannoni (*eragrostis plana nees*) preparado por pirólise assistida em forno micro-ondas com ativação química e aplicação na remoção de contaminantes orgânicos emergentes de solução aquosa**. Mestrado em Tecnologia de Materiais. Universidade Federal do Pampa. Bagé, 2019.

CUSSLER, E. L. **Diffusion: mass transfer in fluid systems**. 2. ed. New York: Cambridge University, 1997. 580 p.

DAS, A. K.; BISWAS, S. K.; NAZHAD, M. Effective use of mid-rib of coconut (*Cocos nucifera*) leaves for pulp and paper industry evaluating pulp quality. LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrucken, Deutschland, Germany, 2013. 61p.

DE OLIVEIRA, M., ATALLA, A.A., FRIHLING, B.E.F., CAVALHERI, P.S., MIGLIOLO, L., FILHO, F.J.C.M., 2019. Ibuprofen and caffeine removal in vertical flow and free-floating macrophyte constructed wetlands with *Heliconia rostrata* and *Eichornia crassipes*. **Chem. Eng. J.** 373, 458–467.

DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. Cafeína: revisão sobre métodos de análise. **Rev. Quim. Nova**, Vol. 30, Nº 1, 2007

DEMIRBAS, A. **Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass**. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 71, 803-815, 2004.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. **Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes**. VIII EPCC- Encontro Internacional de Produção Científica, Maringá – PR, 2013;

Detalhes de processos termoquímicos. **Revista Opiniões**. Disponível em: <https://florestal.revistaopinioes.com.br/revista/detalhes/7-processos-termoquimicos/>. Acesso em: 02/08/19.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. (2017) A Comprehensive Review on the Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. **Renew. Energ.**, in press, DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.035

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: Produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. 2015. 185 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; ESQUERDO, V. M.; PINTO, L. A. A. Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto *Spirulina platensis*. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, v.30, n.1, p.13-21, 2013.

DOTTO, G. L., SALAU, N. P. G., PICCIN, J. S., CADAVAL, T. R. S. A., & DE PINTO, L. A. A. Adsorption kinetics in liquid phase: modeling for discontinuous and continuous

systems. In *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (pp. 53-76), 2017. **Springer, Cham.**

DUARTE, S., LV, P., ALMEIDA, G., ROLÓN, J. C., & PERRE, P.. Alteration of physico-chemical characteristics of coconut endocarp *Acrocomia aculeata* by isothermal pyrolysis in the range 250 to 550 °C. **Journal Analytical and applied Pyrolysis**, v. 126, p. 88–98, 2017.

EL-SAYED, G. O.; YEHIA, M. M.; ASAAD, A. A. Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. **Water Resources and Industry**, Elsevier, 2014.

ENCARNAÇÃO, Ronaldo de Oliveira. **O café e a saúde humana**. Brasília: EMBRAPA, 2003.

FERNANDES, E. R. K. **Valorização de resíduos gerados na bananicultura por conversão termoquímica por pirólise**. Dissertação de mestrado, Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville, 2012.

FERREIRA, L. M. **Caracterização do bioadsorvente produzido a partir da torta de mamona (*ricinus communis* L.)**. Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Macaíba, RN, 2019.

FERREIRA, R. C.; LIMA, H. H. C.; JUNIOR, O. M. C.; ARROYO, P. A.; CARVALHO, K. Q.; BARROS, M. A. S. D. Utilização de carvão ativado de dendê in natura e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. **Revista Matéria** V.23 N.01, 2018.

FERNANDES, R. **Adsorção de cafeína e atrazina em filtros domiciliares de carvão ativado granular**. 2016. 196 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v.57, n.1, p.385-470, 1907.

FIGUEROA, J. E. J. **Processos termoquímicos para processamento de bagaço de cana-de-açúcar: pirólise em leito fixo e gaseificação em leito fluidizado**. Campinas, SP, 2015.

FIGUEROA, J. E. J. **Processos termoquímicos para processamento de bagaço de cana-de-açúcar: pirólise em leito fixo e gaseificação em leito fluidizado**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2015.

FIGUEIREDO, A. L. **Pirólise termoquímica de pós da fibra do coco seco em um reator de cilindro rotativo para produção de bioóleo**. 2011. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN.

FOGAÇA, J. R. V. **combustíveis renováveis por meio da pirólise**. Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/combustiveis-renovaveis-por-meio-pirolise.htm>. Acesso em 02 de agosto de 2019.

FONTENELE, R. E. S. **Cultura do coco no brasil: caracterização do mercado atual e**

perspectivas futuras. XLIII CONGRESSO DA SOBER. Ribeirão Preto, 2005.

FONTES H. R. e WANDERLEY M. **Novos cenários para a cultura do coqueiro gigante no brasil.** Cinform. Aracaju, 2010.

FONTES, H. R. e FERREIRA, M. S. **A cultura do coqueiro.** EMBRAPA, Informação Tecnológica. Coleção Plantar, v. 48, 2006.

FRANCISCO, W. C. **Bio-óleo.** Brasil Escola. Disponível em:<https://brasilecola.uol.com.br/geografia/biooleo.htm>. Acesso em 03 de agosto de 2019.

FRANÇOIS, L. L.; HARO, N. K.; SOUZA, F. S.; FÉRIS, L. A. Remoção de Cafeína por Adsorção em Carvão Ativado. **Scientia Cum Industria (SCI. CUM IND.)**, V.4, N. 2, 64 - 68, 2016

FREUNDLICH. H. **Over the adsorption in solution**, J. Phys. Chem. 57 358–471,1906.

GALHETAS, A. M. 2014. **Valorização de resíduos carbonosos de gasificação com precursores de materiais para adsorção de poluentes em fase aquosa.** 2014. Tese de Doutorado - Universidade Técnica de Lisboa. 2014.

GERÇEL, O; OZCAN, A.; OZCAN, A. S.; GERÇEL, H. F. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v.253, p.4843-4852, 2007.

GIL, A., SANTAMARÍA, L., KORILI, S. **Removal of caffeine and diclofenac from aqueous solution by adsorption on multiwalled carbon nanotubes.** Colloid and Interface Science Communications, 2018

GIL, A.; TAOUFIK, N.; GARCÍA, A. M.; KORILI, S.A. Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on na activated carbon. **Environmental Technology**. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1464066>, 2018.

GILES, C. H., MACEWAN, T. H., NAKHWA, S. N., & SMITH, D. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **J. Chem. Soc**, 111, 3973-3993,1960.

GIUDICIANNI. P.; CARDONE, G.; RAGUCC. IR.; CAVALIERE. A. **Effect of temperature and pressure on steam pyrolysis of cellulose.** XXXIV Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute, Itália, 2011.

GOLDEMBERG, J. Atualidade e Perspectivas no Uso de Biomassa para Geração de Energia. **Revista Virtual de Química**, v.9, n.1, p.15-28, 2017.

GOPAL, M.; GUPTA, A.; THOMAS, G. V. Opportunity to Sustain Coconut Ecosystem Services through Recycling of the Palm Leaf Litter as Vermicompost: Indian Scenario (A Technology/ Research Note). **Cord**, v.26, n.2, p.42-55, 2010.

GOULART, F. A. B. **Contaminantes emergentes em um país emergente: Estudo de caso**

no Rio Barigui. 2017. 142 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba – PR.

GONÇALVES, F. M. **Caracterização de biocarvões e suas capacidades de retenção de nutrientes.** 2016. Dissertação de mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2016.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated Carbon From Lignocellulosics Precursors: a Review of The Synthesis Methods, Characterization Techniques and applications. **Renew. Sust. Energ. Rev.**, 82, 1393-1414, 2017.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity**; Academic Press; London, p 41, 1982.

HENRIQUE, D. C. **Conchas de *mytella falcata* calcinadas como adsorvente alternativo para remoção eficiente do antibiótico rifampicina de soluções aquosas.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas, 2020.

HO, Y. S.; McKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v.70, p.115-124, 1998.

IBGE- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Anuário Estatístico do Brasil 2018.** Vol. 1. Rio de Janeiro, 2019.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola - LSPA.** [acesso em 08 Abr. 2020] Disponível em: ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_%5Bmensal%5D/Fasciculo/2017/lspa_201701.pdf.

ISHLER, N. H.; FINUCANE, T. P.; BORKER, E. **Rapid Spectrophotometric Determination of Caffeine.** Central Research Laboratories, General Foods Corporation, Hoboken, N. J., 1948.

JUCHEM, P. **Adsorção e dessorção do corante azul de metileno utilizando o palito de erva-mate.** Universidade Estadual do Oeste do Paraná, X encontro brasileiro sobre adsorção. 2014.

KARAGOZ, S.; TAY, T.; UCAR, S.; ERDEM, M. **Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption.** Science Direct, 2008.

LAL, R., Digging deeper: A holistic perspective of factors affecting soil organic carbon sequestration in agroecosystems. **Global Change Biology**, v.24, p.1-17, 2018.

LAPOLA, D. M.; MARTINELLI, L. A.; PERES, C. A.; OMETTO, J. P. H. B.; FERREIRA, M. E.; NOBRE, C. A.; AGUIAR, A. P. D.; BUSTAMANTE, M. M. C.; CARDOSO, M. F.; COSTA, M. H.; JOLY, C. A.; LEITE, C. C.; MOUTINHO, P.;

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,** J. Am. Chem. Soc. 40 1361–1403, 1918. doi:10.1021/ja02242a004.

LUCENA, L. M. de. **Estudo do processo de adsorção com o carvão ativado proveniente do endocarpo de coco (*Coccus Nucifera L.*) para remoção de cor, DQO e toxicidade de efluente têxtil**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2018.

LU, X.; JARONIEC, M.; MADEY, R. Use of Adsorption Isotherms of Light Normal Alkanes for Characterizing Microporous Activated Carbons. **Langmuir**, v. 7, n. 23, p. 173–177, 1991

LU, Y., et al. Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies on the Adsorption Behavior of Atrazine onto Sheep Manure-Derived Biochar. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 28, 2019. p. 1-9.

MAIA, Claudia M.B.F. **Biochar**: Uma nova ferramenta no manejo de solos. Anais do II Seminário de Atualização Florestal e XI Semana de Estudos Florestais. Embrapa.

MARTINI, Bibiana Karling. **Adsorção de amarelo tartrazina e alaranjado de metila em carvão ativo preparado a partir de cinzas de caldeira: cinética, isoterma e caracterização do material**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Grande Dourados, 2017.

MAZETTO, I. A.; KALINOSKI, A.; BICUDO, M. O. P.; ANSCHAU, A. **Determinação do ponto de carga zero do bioadsorvente obtido do pseudofruto de uva-do-japão (*Hovenia dulcis Thunberg*)**. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, Araraquara, v. 37 Supl. 1, Agosto 2016

MEILI, L., LINS, P. V., ZANTA, C. L. P. S., SOLETTI, J. I., RIBEIRO, L. M. O., DORNELAS, C. B., VIEIRA, M. G. A. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. **Applied Clay Science**, 168, 11–20, 2019. doi:10.1016/j.clay.2018.10.012.

MESA PÉREZ, J.M, L.E. BROSSARD, J.R. GUERRERO, E. HENRY. Estrategia de utilización del Diseño de Experimentos, **Tecnología Química** Vol.18, N° 2, 1998.

MILONJIC, S. **A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption**. Journal of the Serbian Chemical Society, 72(12), 1363–1367, 2007. doi:10.2298/jsc0712363m.

MOHAMED, F. S.; KHATER, W.A.; MOSTAFA, M.R. Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid. **Chemical Engineering Journal**, 2008.

MORAIS, R. M.; SANTANA, G. M.; LELIS, R. C. C.; PAES, J. B.; SCHUELER, M. V. E.; MORBECK, F. L. Produção e desempenho de carvão ativado fisicamente a partir de *Bambusa vulgaris*. **Brazilian Journal of Forestry Research**. doi: 10.4336/2019.pfb.39e201801668, 2019

MOREIRA, G. J.; Avaliação da Adsorção de Atrazina em Carvão Ativado produzido a partir da pirólise da palha de milho. **Conference Paper**, Julho, 2018.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em

matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v.40, n.9, p.1094-1110, 2017.

NAM, S.-W.; CHOI, D.-J.; KIM, S.-K.; HER, N.; ZOH, K.-D., Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**. 15, 2014, Vol. 270, p. 144 -152.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014

NUNES, M. U. C. **Aproveitamento de resíduos do coqueiro na indústria e na agricultura**. In: Congresso Brasileiro de Resíduos Orgânicos, Aracaju, p. 01-09.

OLIVEIRA, S. P. D. **Remoção do corante azul reativo 5G utilizando o adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2**. 2013. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – PR.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v.59, p.338-344, 2013.

OLIVEIRA, D. G. **Estudo da aplicação do biocarvão de serragem na adsorção e degradação de propranolol presente em efluentes aquosos**. Dissertação de Mestrado em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável. Universidade Federal de São João Del Rei. 2014.

OLIVEIRA, G. F., ANDRADE, R. C., ANDRADE, H. M. C., & DE CARVALHO, C. T. **Produção e caracterização de carvão ativado utilizando matéria prima alternativa e de baixo custo**. VII SiAT – Simpósio de Análise Térmica Unesp - Bauru/SP, 19 a 21/07/2015.

OLIVEIRA, G. F. **Produção de carvão ativado a partir do pecíolo do babaçu**. Universidade Federal de Grande Dourados. Dissertação de Mestrado em Química. Dourados, MS, 2016.

OLU-OWOLABI, B. I., ALABI, A. H., DIAGBOYA, P. N., UNUABONAH, E. I., & DÜRING, R.-A. Adsorptive removal of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solution using calcined kaolinite-biomass composites. **Journal of Environmental Management**, 192, 94–99, 2017. doi:10.1016/j.jenvman.2017.01.055

ONOREVOLI, B. **Aproveitamento da torta residual obtida como subproduto da extração de óleo das sementes de tabaco energético através da pirólise: caracterização do bio-óleo e biochar**. Mestrado em Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2016.

OZDEMIR, I.; ŞAHIN, M.; ORHAN, R.; ERDEM, M. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v.125, p.200-206, 2014.

PASTOR-VILLEGAS, J.; PASTOR-VALLE, J. F.; MENESES RODRÍGUEZ, J. M.;

GARCÍA, M. Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon Adsorbents. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 76, n. 1-2, p. 103-108, 2006.

PAUSTIAN, K.; LEHMANN, J.; OGLE, S. M.; REAY, D.; ROBERTSON, G. P.; SMITH, P. Climate-smart soils. **Nature Climate Change**, v.532, p.49-57, 2016.

PAZ, E. C. S.; PEDROZA, M. M.; OLIVEIRA, L. R. A.; PAZ, R. R. S. Alternativa de exploração sustentável dos resíduos do coco verde para a produção de energia. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.6, n.2, p.318-345, 2017.

PENDOLINO, F. **Self-assembly of molecules on nanostructured graphene**. Tesis doctoral en Ciencias Físicas Departamento de Física de la Materia Condensada Universidad Autónoma de Madrid, 2014.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F.; MELO, I. C. N. A.; OLIVEIRA, A. C. Estudo da degradação térmica da madeira de *Eucalyptus* através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.37, n.3, p.567-576, 2013

PICCIN, J. S. CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations. **Adsorption Processes For Water Treatment And Purification**, p.19-51, 2017.

PRIMAZ, C. T. P. **Valorização de resíduos agroindustriais de café e algodão para produção de bio-óleo e biochar**.2018. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Doutorado em Ciências de Materiais. Porto Alegre, RS. 2018.

PRISCILA, 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**, 7(4), 1174-1188, 2015.

RAHMAN, A.; HANGO, H. J.; DANIEL, L. S.; UAHENGO, V.; JAIME, S. J.; BHASKARUNI, S. V..H. S.; JONNALAGADDA, S. B. Chemical preparation of activated carbon form Acacia erioloba seed pods usin H2SO4 as imprgnating agent for water treatment: An environmentally benevolet approach. **Journal of cleaner production**, 2019.

RAIA, R. Z.; ARROYO, P. A.; PALÁCIO, P. I. S.; ZANATTA, E. R.; MARCUSSI, S. M. P.; SILVA, L. S. **Impregnação do heteropoliácido 12-Tungstofosfórico, H₃PW₁₂O₄₀, em carvão**. VIII EPCC Encontro Internacional de Produção Científica, 2013.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p.1139-1143, 2009.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v.75, n.8, p.987-998, 1996.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal Phys. Chem.**, vol. 63, p. 1024, 1959.

REIS FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes emergentes como desreguladores endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v.2, n.3, p.283-288, 2007.

REIS, G. S.; LIMA, E. C.; SAMPAIO, C. H. Produção de carvão ativado a partir de lodo de esgoto doméstico e sua aplicação na adsorção do corante preto remazol 5 em solução aquosa. **Revista e-xacta**, Belo Horizonte, v. 8, n. 2, p. 15-23. (2015). Editora UniBH.

RIBEIRO, F. E. **ÁRVORE DO CONHECIMENTO: Coco**. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/coco/arvore/CONT000gl5m652b02wx5o k0xkgyq5dmanf8w.html>. Acesso em: 27/08/2019.

ROCHA, A. M.; SILVA, M. S.; FERNANDES, F. M.; SOARES, P. M.; KONISHI, F. Aproveitamento de fibra de coco para fins energéticos: revisão e perspectivas. In: 10º Congresso Sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural, 2015, São Paulo, SP. **Anais...** Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2015.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. S.; DUARTE, M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v.35, n.7, p.1369-1374, 2012.

RODRIGUES, T. O.; ROUSSET, P.; VALE, A. T.; BROUST, F. Bioóleo: uma alternativa para valorização energética da biomassa. **Revista Brasileira de Energia**, v.17, n.2, p.39-56, 2011.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. **El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental**. In: RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (Ed.) Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Madrid: Ediciones CYTED, 2004. p. 37-52.

ROSA, A. L. D., MACHADO, A. A., LESER, C. F., BARROS, C. G. D., CARISSIMI, E. **Caracterização do carvão ativo utilizado na remoção do corante Rodamina B**. 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente Bento Gonçalves – RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. S.; SANTAELLA, S.T.; LEITÃO, R.C. (2011). **Valorização de Resíduos a agroindústria**. II Simpósio Internacional Sobre Gerenciamento De Resíduos Agropecuários E Agroindustriais – Ii Sigerá, Foz do Iguaçu, PR, 15 a 17 de março.

RUBIN, E. M., **Genomics of cellulosic biofuels**. Revista NATURE Vol 454, 14 August 2008.

SAMPAIO, G.; STRASSBURG, B. B. N.; VIEIRA, I. C. G. Pervasive transition of the Brazilian land-use system. **Nature Climate Change**, v.4, p.27-35, 2014.

SANTOS, G. E. de S. **Síntese de compósitos MgAl/HDL-biocarvão de ouricuri para aplicação na remoção de poluentes emergentes**. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, 2019.

SANTOS, K. J. L. **Produção, caracterização e aplicação como agente adsorvente do biocarvão obtido a partir da *Syagrus oleracea* e *Wodyetia bifurcata***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, 2018.

SANTOS, L. C., DA SILVA, A. F., DOS SANTOS LINS, P. V., DA SILVA DUARTE, J. L., IDE, A. H., & MEILI, L. Mg-Fe layered double hydroxide with chloride intercalated: synthesis, characterization and application for efficient nitrate removal. **Environmental Science and Pollution Research**, 2019. doi:10.1007/s11356-019-07364-4.

SANTOS, M. M. M.; SILVA, J. J.; SANTOS, J. H. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do uso de carvão ativado preparado a partir de palha do coqueiro para adsorção de fenol de soluções aquosas. **Anais**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis, SC.

SANTOS, P. H. A. D. **Melhoramento genético do coqueiro (*Cocos nucifera* L.): capacidade combinatória e diversidade genética Via Rad-Sequencing**. 2016. 84 f. Tese (Doutorado em Genética e Melhoramento de Plantas) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes - RJ.

SCAPIN, Enelise. **Pirólise da casca de arroz: ativação química do produto sólido obtido e utilização como material adsorvente na extração em fase sólida (spe)**. Mestrado em Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

SCHENA, T. et al. **Production and chromatographic characterization of biooil from the pyrolysis of mango seed waste, Industrial Crops and Products**, Article in Press, 2015.

SCHNEIDER, J. K. **Utilização de biomassas brasileiras para produção de carvão ativado de alta qualidade: caracterização e aplicação como adsorvente**. 2018. Dissertação de doutorado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – PR.

SCHETTINO Jr., M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 7, 1663-1668, 2007

SCHULTZ, J. **Obtenção de carvão ativado a partir de biomassa residual para a adsorção de poluentes**. Tese de doutorado da Universidade Federal do Paraná, 2016.

SILVA, E. O.; ANDRADE, T. D.; ARAUJO, E. B.; ZOTTIS, R.; ALMEIDA, A. R. F. Produção de carvão ativado a partir da palha de azevém para adsorção de corante têxtil. **Revista da 15ª Jornada de Pós-graduação e Pesquisa**. Congrega Urcamp, vol. 15, nº15, ano 2018.

SILVA, R. V. S. **Pirólise da torta da mamona como uma opção de destino para este resíduo**. 2014. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2014.

SILVA, T. S. **Estudo do potencial da casca da *mytella falcata* na remoção de corante têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, 2016.

SILVA, T. S. L. Síntese e imobilização de tio₂ em tecido de sílica por método **hidrotérmico: autoclave e reator micro-ondas e sua aplicação na degradação fotocatalítica de diazinon**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2019

SILVA, Thiago; BARBOSA, Celmy; GAMA, Brigida; NASCIMENTO, Grazielle; DUARTE, Marta. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. **Revista Matéria** ISSN 1517-7076 artigo e-11947, V.23 N.01, 2018.

SILVA, G. O.; JERÔNIMO, C. E. Estudo de alternativas para o aproveitamento de resíduos sólidos da industrialização do coco. **Monografias Ambientais**, v.10, n.10, p.2193-2208, 2012.

SILVA, R. F.; SILVA, G. L.; SILVA, P. T. S.; SILVA, V. L. Identificação e quantificação de contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto. **Revista Virtual de Química**, v.8, n.3, p.702-715, 2016.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2001. 154 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

SILVEIRA, E. Contaminação emergente - Presença de cafeína em água tratada é indício da presença de outras substâncias nocivas. **Revista Química**, abril. 2015.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, 16(5), 490–495, 1948. doi:10.1063/1.1746922.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Florianópolis, 1998. 84p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.

SOTELO, J.L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical Engineering Research and Design**. doi:10.1016/j.cherd.2011.10.012, 2011.

SOTELO, J. L.; OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. Study of Natural Clay Adsorbent Sepiolite for the Removal of Caffeine from Aqueous Solutions: Batch and Fixed-Bed Column Operation. **Springer Science+Business Media Dordrecht**. DOI 10.1007/s11270-013-1466-8, 2013.

SOUSA NETO, V. O. OLIVEIRA, A. G., TEIXEIRA, R. N., SILVA, M. A., FREIRE, P. C., DE KEUKELEIRE, D., & NASCIMENTO, R. F. Use of Coconut Bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. **Bioresources**, v. 6, p. 3376-3395, 2011.

SPEIGHT, J. G. Chapter 3 - Gasifier Types. In: SPEIGHT, J. G. (ed.). **Gasification of Unconventional Feedstocks**, 2014. Boston: Gulf Professional Publishing.

SPEIGHT, J. G. **Gasification processes for syngas and hydrogen production**. In: SPEIGHT, R. L. G. (ed.) *Gasification for Synthetic Fuel Production*, 2015. Woodhead Publishing.

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.272, n.1-2, p.89-104, 2006.

TATARCHUK, T.; SELLAOUI, L.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MITTAL, A.; NÚÑEZ-DELGADO, A. Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste) waters by various adsorbents. A review. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110236>. **Journal of Environmental Management**, 2020.

TAVARES, C. R. G.; VEIT, M. J.; COSSICHA, E. S.; GOMES-DA-COSTA, S. M.; GONZALES, A. M. Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta. In: Encontro Brasileiro de Adsorção, 4, 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2003 p. 24-31.

THOMAS, G. V.; PRABHU, S. R.; REENY, M. Z.; BOPAIAH, B. M. Evaluation of lignocellulosic biomass from coconut palm as substrate for cultivation of *Pleurotus sajor-caju* (Fr.) Singer. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v.14, p. 879-882, 1998.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; REINOSO, F. R.; ROUQUEROL, J.; S.W. SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special refer-ence to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 10, pp. 1051-1069, Oct, 2015.

TORRI, I. D. V. **Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise da serragem de *Eucalyptus* sp. (hardwood) e *Picea abies* (Softwood) utilizando as técnicas de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas**. 2013. 139 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS.

TORRI, I. D. V. **Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise da serragem de eucalyptus sp. (hardwood) e picea abies (softwood) utilizando as técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas**. Dissertação de Mestrado em Ciências Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

TSAI, W. T.; LEE, M.K.; CHANG, Y.M. Fast Pyrolysis of Rice Straw, Sugarcane Bagasse and Coconut Shell in an Induction-Heating Reactor. **J. Anal. Appl. Pyrol.**, 76, 230-237, 2006.

TSUBOUCHI, N., NISHIO, M., SHINOHARA, Y., BUD, J., & MOCHIZUKI, Y. **Production of activated carbon from peat by with natural soda ash and effect of nitrogen addition on the development of surface area**. Disponível em:

<https://www.journals.elsevier.com/fuel-processing-technology>. Acesso em: 3/08/2019.

VERLICCHI, P.; GALLETI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D., Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. **Journal of Hydrology**. 2010, Vol. 389, p. 416-428, pp. v. 289, p. 416-428.

VIEIRA, W. T. **Caracterização cromatográfica e avaliação da atividade antimicrobiana do extrato pirolenhoso obtido a partir de biomassas residuais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, 2019.

VOLESKY, B. **Biosorbents for metals recovery**. *Tibtechnology*, v. 5, p. 96-101, 1987.

WANG S., GAO, B. ZIMMERMAN A. R., LI, Y. MA L., HARRIS W. G., MIGLIACCIO K. W. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. **Bioresour. Technol.** 175, 391–395, 2015.

WANG, W., & WANG, J. **Comparative evaluation of sorption kinetics and isotherms of pyrene onto microplastics**. *Chemosphere*, 193, 567–573, 2018. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.11.07.

WEBER, T.W., CHAKRAVORTI, R.K. **Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers**. *AIChE J.* 20, 228e238, 1974

WEBER, W. J., & MORRIS, J. C. **Kinetics of adsorption on carbon from solution**. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-60, 1963.

WERLANG, E. B.; SCHNEIDER, R. C. S.; RODRIGUEZ, A. L.; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, v.3, n.1, p.156-167, 2013.

WEI, D., CHEN, Z., JIN, J., WEI, B., LI, Q., YANG, S, WANG, X. Interaction of U(VI) with amine-modified peanut shell studied by macroscopic and microscopic spectroscopy analysis. **Journal of Cleaner Production**, 195, 497–506, 2018. Doi:10.1016/j.jclepro.2018.05.258.

WILKINSON, J.M; HILL, J.; HILLMAN, J.P. **The accumulation of potentially toxic elements in edible body tissues of lambs grazing after a single application sewage sludge**. *Water Res.*, v. 37, p. 128-138, 2003.

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D. H., & ZHENG, C. **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis**. *Fuel*, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

YANG, X., & AL-DURI, B. **Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(1), 25–34, 2005. doi:10.1016/j.jcis.2005.01.093.

YANG, F. et al. Effective sorption of atrazine by biochar colloids and residues derived from different pyrolysis temperatures. Editora Springer Nature, 2018.

YANIK, J., KORNMAYER, C., SAGLAM, M., & YÜKSEL, M. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products fuel process. **Technol. P.** 942-

947, 2007.

ZHANG, J., ZHANG, W., ZHANG, H., PANG, J., CAO, G., HAN, M., & YANG, Y. **Facile preparation of water soluble phenol formaldehyde resin-derived activated carbon by Na_2CO_3 activation for high performance supercapacitors.** Disponível em: <https://www.journals.elsevier.com/materials-letters>. Acesso em: 13/08/2019.