UNIVERSADE ESTADUAL DO RIO GRANDE DO SUL

UNIDADE UNIVERSITARIA EM BENTO GONÇALVES

CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA

LENARA SCHUSTER

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO POR ENGAÇO DE UVA NA FORMA *IN NATURA* E NA FORMA DE CARVÃO ATIVADO

BENTO GONÇALVES

2021

LENARA SCHUSTER

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO POR ENGAÇO DE UVA NA FORMA *IN NATURA* E NA FORMA DE CARVÃO ATIVADO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia na Universidade Estadual do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Profa. Dra. Christa Korzenowski

BENTO GONÇALVES

2021

Catalogação de publicação na fonte (CIP)

S395a Schuster, Lenara

Avaliação da adsorção do azul de metileno por engaço de uva na forma *in natura* e na forma de carvão ativado /Lenara Schuster. – Bento Gonçalves, 2021.

59 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Unidade em Bento Gonçalves, 2021.

Orientadora: Prof.ª. Dr.ª Christa Korzenowski

1. Adsorção. 2. Carvão Ativado. 3. Pirólise. 4. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). I. Korzenowski, Christa. II. Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Unidade em Bento Gonçalves, 2021. III. Título.

Catalogação elaborada pelo Bibliotecário Marcelo Bresolin CRB – 10/2136

LENARA SCHUSTER

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO POR ENGAÇO DE UVA NA FORMA *IN NATURA* E NA FORMA DE CARVÃO ATIVADO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia na Universidade Estadual do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Profa. Dra. Christa Korzenowski
Aprovado em: / /

BANCA EXAMINADORA

_____
Profa. Me. Marlene Guevara dos Santos
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul - UERGS

_____
Profa. Me. Anamélia Saenger de Vasconcellos
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul - UERGS

_____
Profa. Dra. Priscila Chaves Panta
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul - UERGS

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por tudo.

Aos meus pais que sempre estiveram ao meu lado me dando todo o apoio necessário para tornar esse sonho realidade. Nada disso seria possível sem o apoio de vocês. Agradeço por todos os conselhos e ensinamentos. Vocês são o meu maior incentivo, meu exemplo.

Ao Fabricio, meu sobrinho que quando eu pensava em desistir, com um só olhar me mostrava o valor do amor.

Aos meus amigos, que estiveram ao meu lado me dando todo o apoio, me dando forças, aguentando minhas reclamações, meu cansaço e minha ausência. A todos aqueles que mesmo não entendendo de carvão ativado se mostraram dispostos em ajudar.

À professora Dra. Christa Korzenowski por todo o esforço, dedicação, apoio, carinho e paciência na realização deste trabalho. Por me receber de braços abertos desde o início, por confiar no meu trabalho, por estar sempre presente, atuante e preocupada, por ser muito mais que uma orientadora.

Aos professores, funcionários e colegas da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul – Unidade em Bento Gonçalves. A todos que tive a oportunidade de conhecer durante a graduação, por todo conhecimento compartilhado.

Aos amigos que contribuíram com a minha graduação.

A todos, muito obrigada!

"Você não está aqui somente para ganhar a vida. Está aqui para fazer com que a vida seja mais ampla, com uma visão maior, com um espírito grande de esperança e conquista, você está aqui para enriquecer o mundo, e se empobrece quando esquece disso" - Woodrow Wilson

RESUMO

A preocupação com a presença dos mais variados tipos de poluentes em meios hídricos vem crescendo, justificando a busca por técnicas alternativas ou adicionais às aplicadas nos processos convencionais de tratamento de água. No que diz respeito à corantes, estima-se que seja produzido cerca de 700 mil toneladas por ano e que cerca de 10 a 20% desses corantes são perdidos durante o processo, tendo por destino o efluente da indústria. Dentre os processos de tratamento de efluentes que vem crescendo, encontra-se a adsorção, que é uma operação unitária de transferência de massa sólido-líquido ou sólido-gás que explora a capacidade de certos sólidos em concentrar em sua superfície algumas substâncias existentes em solução. É um método simples e bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas à baixas concentrações. A utilização da adsorção com resíduos agrícolas diretamente como adsorventes ou como precursores para síntese de carvão ativado apresenta-se como um método viável, aliando eficiência de remoção, baixo custo e biodegradabilidade do material aplicado. Nesse panorama, o presente trabalho objetivou estudar a empregabilidade do engaço da uva, um resíduo do processo de industrialização da uva sem aplicação prática efetiva, na remoção do corante azul de metileno (AM). As amostras de engaço de uva foram moídas em três granulometrias diferentes, carbonizadas a 500°C, 700°C e 900°C em forno tipo mufla e uma parte das amostras foram ativadas com $ZnCl_2$. Para verificar a adsorção frente ao azul de metileno (AM) comparou-se os resultados das amostras *in natura* (NAT), sem ativação (C), com ativação (CA) e carvão ativado comercial (CAC). Os resultados mostraram que em escala de laboratório o CAC apresentou a maior adsorção com 98,1%, seguido do NAT 95,8%, o C com 81,1% e o CA com 33,3%. O rendimento do carvão ativado dependente da temperatura e tempo de pirólise, onde temperaturas e tempos maiores apresentaram menor rendimento. Os valores da umidade em base úmida foram de 9,9% para *amostra in natura,* 5,9% para o carvão sem ativação e de 7% para o carvão ativado. Para o teor de cinzas obteve-se 7,2% para a amostra *in natura,* o carvão sem ativação obteve 1,6% de cinzas enquanto que o carvão ativado apresentou um percentual de 2,2%. Através dos resultados obtidos verificou-se que o engaço apenas moído foi o que apresentou melhores eficiências de adsorção do azul de metileno.

Palavras-chave: Adsorção. Engaço de uva. Carvão ativado. Pirólise.

ABSTRACT

The concern with the presence of the most varied types of pollutants in water environments has been growing, justifying the search for alternative or additional techniques to those applied in conventional water treatment processes. With regard to dyes, it is estimated that around 700 thousand tons are produced per year and that around 10 to 20% of these dyes are lost during the process, having as their destination the industrial effluent. Among the growing effluent treatment processes is adsorption, which is a unitary solid-liquid or solid-gas mass transfer operation that exploits the ability of certain solids to concentrate some substances in solution on their surface. . It is a simple and very effective method for removing species from liquid solutions at low concentrations. The use of adsorption with agricultural residues directly as adsorbents or as precursors for the synthesis of activated carbon is a viable method, combining removal efficiency, low cost and biodegradability of the applied material. In this context, the present work aimed to study the employability of the grape stalk, a residue from the grape industrialization process without effective practical application, in the removal of the methylene blue dye. Grape stalk samples were ground in three different particle sizes, carbonized at 500°C, 700°C and 900°C in a muffle furnace and a part of the samples were activated with ZnCl2. To verify the adsorption against AM, the results of samples in natura (NAT), without activation (C), with activation (CA) and commercial activated charcoal (CAC) were compared. The results showed that, on a laboratory scale, CAC had the highest adsorption of 98.1%, followed by NAT 95.8%, C with 81.1% and CA 33.3%. Activated carbon yield is dependent on temperature and pyrolysis time, where longer temperatures and times had lower yields. Moisture values on a wet basis were 9.9% for the fresh sample, 5.9% for unactivated charcoal and 7% for activated charcoal. For the ash content, 7.2% was obtained for the fresh sample, the charcoal without activation had 1.6% of ash, while the activated charcoal had a percentage of 2.2%. Through the obtained results, it was verified that the stalk just ground was the one that presented the best adsorption efficiencies of the methylene blue.

Keywords: Adsorption. Grape stalks. Activated charcoal. Pyrolysis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CARVÃO ATIVADO GRANULAR (CAG) 18
FIGURA 2 - CARVÃO ATIVADO EM PÓ (CAP) 19
FIGURA 3 - UVA 24
FIGURA 4 - ENGAÇO DE UVA 26
FIGURA 5 - ENGAÇO DE UVA ACIMA DE 0,5MM 37
FIGURA 6 - ENGAÇO DE UVA ENTRE 0,25 E 0,5MM 37
FIGURA 7 - ENGAÇO DE UVA ENTRE 0,02 E 0,25MM 37
FIGURA 8 - FORNO TIPO MUFLA UTILIZADO NA CARBONIZAÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR 38
FIGURA 9 - CENTRÍFUGA UTILIZADA NOS TESTES 42
FIGURA 10 - ESPECTROFOTÔMETRO UV/VIS UTILIZADO NOS TESTES 42
FIGURA 11 - TEOR DE CINZAS DAS AMOSTRAS 44
FIGURA 12 - DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE ENGAÇO DE UVA 47
FIGURA 13 - TEOR DE UMIDADE 48

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO ENGAÇO DA UVA 27
TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS (% EM MASSA SECA)..... 34
TABELA 3 - RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO DAS AMOSTRAS DE ENGAÇO DE UVA..... 45
TABELA 4 - EFEITO DA GRANULOMETRIA NA ADSORÇÃO DO ENGAÇO DA UVA 49
TABELA 5 - EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO DO ENGAÇO DA UVA..... 50
TABELA 6 - EFEITO DO TEMPO NA ADSORÇÃO DO ENGAÇO DA UVA..... 51

LISTA DE EQUAÇÃO

EQUAÇÃO 1- DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO..... 40
EQUAÇÃO 2 - DETERMINAÇÃO DE UMIDADE 40
EQUAÇÃO 3 - DETERMINAÇÃO DE CINZAS.....41

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

CA	Carvão ativado
CAG	Carvão ativado granular
CAP	Carvão ativado em pó
CAC	Carvão ativado comercial
NAT	Engaço de uva *in natura*
NATF	Engaço de uva *in natura* com granulometria de 0,025mm
NATM	Engaço de uva *in natura* com granulometria entre 0,05mm e 0,5mm
NATG	Engaço de uva *in natura* com granulometria acima de 0,5mm
CF	Carvão sem ativação com granulometria de 0,025mm
CM	Carvão sem ativação granulometria entre 0,05mm e 0,5mm
CG	Carvão sem ativação granulometria acima de 0,5mm
CAF	Carvão ativado com granulometria de 0,025mm
CAM	Carvão ativado com granulometria entre 0,05mm e 0,5mm
CAG	Carvão ativado com granulometria acima de 0,5mm
AM	Azul de Metileno
C	Carvão sem ativação
RGC	Rendimento gravimétrico
Pcarv	Peso do material carbonizado
Pbiomassa	Peso da biomassa
$ZnCl_2$	Cloreto de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15
2. OBJETIVO 16
2.1 OBJETIVO GERAL 16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17
3.1 CARVÃO ATIVADO 17
3.2 FONTES DE BIOMASSA - PRECURSORES CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE FRUTAS 19
3.2.1. Laranja 19
3.2.2. Banana 20
3.2.3. Coco 21
3.2.4. Uva 22
3.2.4.1 **Engaço de uva** 24
3.3 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO 27
3.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DO CARVÃO ATIVADO 30
3.4.1 Porosidade 30
3.4.2 Química de superfície 32
3.5 CORANTES 34
4. METODOLOGIA 36
4.1. PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO 36
4.1.1 Obtenção do material precursor 36
4.1.2 Preparação da matéria-prima 36
4.1.3 Processo de carbonização 38
4.1.4 Processo de ativação 38
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA 39
4.2.1 Determinação do pH 39
4.2.2 Determinação do rendimento gravimétrico 39
4.2.3 Determinação de Umidade 40
4.2.4 Determinação de Cinzas 40
4.2.5 Determinação da Densidade 41
4.3 TESTES DE ADSORÇÃO 41

4.3.1 Efeito da Granulometria do material adsorvente..... 42
4.3.2 Efeito da Temperatura do material adsorvente 43
4.3.3 Efeito do Tempo de queima do material adsorvente..... 43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 44
5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO RESÍDUO 44
5.2. ADSORÇÃO..... 49
5.2.1. Efeito da granulometria da amostra 49
5.2.2. Efeito da Temperatura de queima do material adsorvente..... 50
5.2.3. Efeito do tempo de queima do material adsorvente..... 500
6. CONCLUSÃO..... 52
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS..... 53
REFERÊNCIAS..... 54

1. INTRODUÇÃO

O carvão ativado (CA) é utilizado de forma ampla e eficiente no tratamento de águas e efluentes, conhecido por sua alta capacidade de absorção. O grande problema é que em algumas situações o valor para a sua fabricação é bastante elevado. Esse valor deve-se ao custo da matéria prima, perdas no processo de fabricação e recuperação do absorvente. Por este motivo, as buscas por diferentes alternativas de materiais de baixo custo estão em constante crescimento.

O CA é produzido a partir da desidratação de matérias primas e carbonização seguida de ativação. Sua estrutura geralmente é muito porosa, possuindo grande área superficial e grupos funcionais na superfície do material adsorvente.

O desenvolvimento tecnológico da produção de carvões ativados provenientes das mais diversas matérias primas, tais como casca de coco, casca do abacaxi, casca de arroz, casca de banana, casca de laranja, resíduos de madeira, osso, coque, turfa, pneus, entre outros, visa à reutilização de resíduos sólidos gerados dos mais diversos segmentos produtivos. No mundo, a produção de resíduos vegetais é *m*uito elevada. Grande parte destes resíduos são descartados sem nenhuma utilização. Porém a utilização destes resíduos é uma alternativa para desenvolver adsorventes de baixo custo, o que contribui tanto para o meio ambiente, cuja destinação final é ambientalmente complicada, como também como alternativa de matéria prima. As matérias agrícolas são uma fonte rica para a produção de carvão ativado, pois possuem baixo teor de cinzas e alta durabilidade. Os resíduos que contêm celulose, possuem maior potencialidade de adsorção de diversos poluentes. Sendo assim, com a grande quantidade de resíduos gerados em uma colheita, é possível adquiri-los com um preço desprezível. E assim utilizá-los como uma alternativa viável e de baixo custo.

Nesse trabalho procurou-se desenvolver carvão ativado a partir do engaço de uva, caracterizando-o e verificando a capacidade de adsorção frente ao corante azul de metileno (AM).

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral um estudo de produção e caracterização do carvão ativado utilizando como material precursor o engaço de uva, com a finalidade de reduzir o uso de matérias não renováveis e fazer uso de matérias orgânicas que são descartadas sem uso, e verificar a capacidade de adsorção frente ao corante azul de metileno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir carvão ativado utilizando como material precursor engaço de uva via processo físico-químico utilizando Cloreto de Zinco como agente ativador;
- Avaliar a influência da temperatura de pirólise sobre a capacidade de adsorção da molécula corante azul de metileno;
- Avaliar os efeitos da variação dos parâmetros de pirólise e de ativação química sobre a capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CARVÃO ATIVADO

O uso de materiais carbonáceos porosos já é conhecido pela humanidade a milhares de anos, contudo, a primeira aplicação industrial é registrada somente no século XVII na indústria da cana de açúcar. A descoberta da propriedade descolorante do carvão levou a intensificação do seu uso nas refinarias de açúcar e deu início à industrialização e comercialização do carvão ativado (MASSCHELEIN, 1992).

O carvão ativado é um dos sólidos adsorventes mais utilizados nos mais diversos setores. Possui a capacidade de coletar seletivamente gases, líquidos e impurezas no interior dos seus poros, desde que o seu potencial não esteja esgotado. O carvão ativado vem ganhando força e está cada vez mais importante para os processos de separação e purificação em escala industrial. É considerado como uma das melhores tecnologias disponíveis na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. O uso do carvão ativado é amplo e em áreas distintas, como tratamento de efluentes, tratamento de água potável, recuperação de solventes, tratamento de emissões aéreas, descoloração, processamento de minérios, processos de clarificação, adsorção de contaminantes - pigmentos, metais pesados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, entre outros inúmeros usos. A indústria alimentícia hoje é um dos maiores usuários de carvão ativado (CRUZ JUNIOR, 2010; AZNAR, 2011).

A diversidade de aplicações explica a crescente tendência do mercado para o uso de carvão ativado. Isso se deve às propriedades inerentes a estes adsorventes tais como extensa área de superfície e porosidade interna, bem como os grupos funcionais de superfície desenvolvidos. A natureza inerente do precursor, ou um material de partida, bem como os métodos e as condições utilizadas para a síntese de carvão ativado, determinam a distribuição do tamanho de poros final e as propriedades de adsorção do carvão ativado.

A base de toda biomassa lignocelulósica é composta por três principais polímeros naturais: a celulose ($C_6H_{10}O_5$), a hemicelulose ($C_5H_8O_4$) e a lignina ($C_9H_{10}O_2$, $C_{10}H_{12}O_3$, $C_{11}H_{14}O_4$) (BALAT, 2008).

A lignina é um polímero aromático encontrado na parede celular da biomassa, especialmente as espécies de madeira, cuja função é a de estruturação das fibras de celulose em plantas; o mais abundante recurso renovável de carbono na Terra depois da celulose, com a produção mundial de 40 a 50 milhões de toneladas de carvão ativado por ano. A lignina é rica em carbono e sua estrutura molecular se assemelha ao do carvão betuminoso, fazendo com que seja em precursor adequado para a produção de carvão ativado (SUHAS, CARROT, RIBEIRO, 2007).

O Carvão Ativado Granular (CAG) (figura 1) é considerado como o melhor adsorvente para a eliminação de compostos, tais como: os subprodutos derivados da desinfecção, que incluem os trialometanos e outros compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural que é a causadora da cor, odor e sabor de muitas das águas naturais.

Figura 1 - Carvão Ativado Granular (CAG)

Fonte: https://www.pensamentoverde.com.br/meio-ambiente/aplicacao-carvao-ativado-tratamento-agua

O Carvão Ativado em Pó (CAP) (figura 2) é usado com os mesmos propósitos que o carvão ativado granular, a diferença está no tamanho, (aproximadamente 44 µm do pó, e de 0,6 a 4 mm do granular) que permite velocidades de adsorção mais rápidas. Os carvões ativados em pó são utilizados geralmente como aditivos em batelada, na separação e concentração

de produtos em áreas tão diversas como alimentação, produtos farmacêuticos, químicos, petróleo, energia nuclear e indústrias automotivas.

Figura 2 - Carvão Ativado em Pó (CAP)

Fonte: https://www.pensamentoverde.com.br/meio-ambiente/aplicacao-carvao-ativado-tratamento-agua

3.2 FONTES DE BIOMASSA - PRECURSORES CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE FRUTAS

3.2.1. Laranja

A laranja no Brasil, chegou em meados de 1530, através dos portugueses que enxergaram na laranja uma fonte de vitamina C, nutriente que poderia atuar na luta contra o escorbuto e que estava devastando as tripulações dos navios durante as grandes navegações. Por volta de 1930, começaram a surgir as primeiras plantações de laranja no estado de São Paulo.

A laranja é uma fruta muito cultivada no Brasil, principalmente na região Sudeste, que tem se espalhado pelo território brasileiro, sofrendo mutações e dando origem a novas variedades. A produção brasileira de citros está concentrada nas regiões Sudeste e Nordeste, especialmente nos estados de Alagoas, Ceará e Pernambuco (ALMEIDA, 2011).

Sendo consumida *in natura*, em forma de ingredientes de diversos pratos da culinária brasileira ou em formas de sucos. Além de ser uma fruta saborosa, a laranja possui propriedades calmantes e antidepressivas, além de

possuir óleos essenciais em sua casca que geralmente são utilizados em perfumes, cosméticos e em produtos de limpeza (FIORENTIN *et al*., 2010; FAO, 2011; FRANCO JR. *et al.*, 2012; PASSOS *et al.*, 2013). Segundo Neves (2000), o Brasil tornou-se, a partir da década de 80, o maior produtor mundial de laranja.

Segundo o Levantamento Sistemático de Produção Agrícola - LSPA (IBGE, 2019), o Brasil teve em 2019 uma área plantada de 589.610 ha, tendo uma produção de 17.073.593 toneladas. Em contrapartida, a esta alta produção surge o problema do grande volume de geração de resíduos sólidos, que tem, como principal malefício, a destinação final inadequada.

3.2.2. Banana

Da família Musaceae, originárias do sudeste da Ásia, à exceção da banana da terra, que é nativa do Brasil, são cultivadas em mais de 125 países. Com alto valor nutricional, sendo considerada boa fonte energética, classificada como a quarta fonte de energia, depois do milho, arroz e trigo (PACHECO-DELAHAYE; TESTA, 2005).

A banana é uma das frutas mais importantes do mundo, tanto no que se refere à produção quanto à comercialização. Para muitos países, além de ser um alimento complementar da dieta da população, a banana apresenta grande relevância social e econômica, servindo como fonte de renda para muitas famílias de agricultores (FIORAVANÇO, 2003).

Quanto à produção de banana, dados da CPT (Centro de Produções Técnicas) (2017), revelam que a produção anual de banana no Brasil é de 6,5 milhões de toneladas. A maior parte da produção provém do Nordeste do país, onde é produzido 34 % do volume total nacional, seguido das Regiões Norte (26 %), Sudeste (24 %), Sul (10 %) e Centro-Oeste (6 %), totalizando cerca de 520 mil hectares de área plantada.

Santa Catarina ocupa o terceiro lugar entre os estados produtores de bananas no Brasil, com uma produção anual de 665 mil toneladas, que são cultivadas em 30.427 hectares. A banana catarinense abastece o mercado interno nacional e de exportação para países do Mercosul (CIDASC, 2017).

Segundo a EMBRAPA (2005), a banana é a segunda fruta mais produzida no Brasil e é consumida em diversas formas. Porém, a sua casca geralmente é descartada, ou, em alguns casos, é utilizada na alimentação de animais ou eventualmente em compostagem. Existem poucos trabalhos na literatura que relatam o aproveitamento dos resíduos da banana como insumo da produção de algum tipo de material útil para o ambiente. O uso destes resíduos permitiria a redução da poluição ambiental, e também agregaria valor à cultura da banana.

A casca de banana possui potencial para ser utilizada como adsorvente, pois de acordo com estudos feitos por Fogaça (2011), constatou que a casca de banana pode descontaminar água poluída com metais pesados e urânio, pois possui moléculas negativas que adsorvem os cátions positivos dos metais. Dentre os demais estudos existentes, tem-se a utilizações da casca de banana na produção de bioetanol (SCHULZ, 2010) e a extração de óleo por meio das técnicas de extração soxhlet, maceração e extração supercrítica (ESC) com diferentes solventes, para avaliar a atividade antioxidante, teor de fenólicos e a presença de fitoesteróis (ROSSO, 2009). Além de ser uma alternativa para descontaminar o ambiente, o uso da casca de banana ajuda a diminuir o lixo gerado pelo próprio descarte da fruta, feito em grandes quantidades no Brasil (FERNANDES, 2007; ROSSO, 2009).

Os resíduos gerados na agroindústria da banana estão disponíveis em abundância em todo o país (CEPA, 2011). A remoção desse tipo de resíduo do campo visando reduzir o seu impacto ao meio ambiente está evidenciada em todo o mundo, especialmente no sentido de aplicar tecnologias para o seu aproveitamento como fonte alternativa de energia. Existem diferentes tecnologias para o aproveitamento energético desse tipo de resíduo, entre as quais a produção de carvão ativado (SOUZA *et al*., 2013).

3.2.3. Coco

O coqueiro é considerado a árvore da vida, visto que dele se obtém mais de 100 produtos e subprodutos, destacando-se dentre esses a água de coco, coco ralado e o leite de coco (SILVA; J., 2012).

De acordo com Siqueira (2002), o coqueiro é uma planta de grande importância socioeconômica, que além de produzir a água, o albúmen sólido para indústria de alimentos e de óleos, gera ainda uma grande quantidade de subprodutos e resíduos. No Brasil, com uma área plantada de 290.515 hectares é produzido anualmente cerca de 2,29 bilhões de cascas, 469,76 milhões de folhas que caem naturalmente da planta e 469,76 milhões de cachos com ramos florais e brácteas, o que corresponde 3,84 milhões de toneladas de resíduos, sendo 1,53 milhões de cascas e 1,69 milhões de folhas.

Existem no Brasil empresas que atuam na reciclagem de coco verde buscando agregar valor no desenvolvendo de produtos sustentáveis. O reaproveitamento de resíduos sólidos originados dos diferentes processos industriais vem recebendo mais atenção nos últimos anos, sendo que esses resíduos envolvem significativas quantidades de materiais, que são fontes de matéria-prima orgânica e que podem ser reaproveitados e utilizados na fabricação de outros produtos (JERÔNIMO, 2012; COELHO, 2012).

A maioria das cascas de coco são queimadas ou descartadas como lixo nas propriedades rurais produtoras de coco, nas ruas das grandes cidades e em lixões. Quando queimados produzem substâncias poluidoras do ambiente, quando descartados constituem meio adequado para procriação de animais peçonhentos e insetos, vetores de doenças, servindo como agente poluidor e de risco para a saúde da população (NUNES *et al.,* 2007).

A demanda de matéria-prima por parte das indústrias processadoras, para atender o mercado interno, é de aproximadamente 26.000 toneladas/ano de coco seco ralado (CUENCA, 2007). O destino do fruto descartado é, com frequência, aterros e lixões. Devem-se considerar, também, a necessidade de grandes espaços nos vazadouros, o longo tempo de decomposição desse material (8 a 12 anos), os efeitos deletérios à paisagem urbana e os possíveis impactos negativos ao ambiente (ANDRADE *et al.,* 2004).

3.2.4. Uva

As primeiras variedades de uvas foram introduzidas no Brasil pelos portugueses. Eram uvas finas (Vitis vinifera), cultivadas na Europa e selecionadas com base em informações e experiência pessoal dos

vitivinicultultores europeus. A viticultura brasileira, porém, somente se consolidou em meados do século XIX, com a introdução do cultivo de uva americana Isabel (Vitis labrusca) pelos imigrantes italianos, culminando na rápida substituição dos vinhedos de uvas européias. O primeiro ciclo de expansão da viticultura brasileira, portanto, teve como base o cultivo de uvas americanas, rústicas e adaptadas às condições edafoclimáticas locais. Esta fase também estabeleceu novos rumos para a tecnificação da vitivinicultura nacional, principalmente visando prevenir o ataque de pragas e doenças (SOUZA, 1996). No século XX, as uvas finas voltam a ganhar expressão para produção de vinhos e para o consumo *in natura*. Iniciativas de produção em escala comercial de uvas finas de mesa no Semiárido nordestino marcam o início da viticultura tropical no Brasil. Surgem novos polos de produção de uvas finas de mesa em condições tropicais, nas regiões do Norte do Paraná, Noroeste de São Paulo e Norte de Minas Gerais (LEÃO; POSSÍDIO, 2000; PROTAS *et al.,* 2006). Atualmente, observa-se o surgimento de novas áreas de plantio, indicando uma tendência de expansão da cultura no país (PROTAS *et al.,* 2006). Esta evolução vem dando suporte ao desenvolvimento e à adoção de novas tecnologias que contribuem para o estabelecimento da vitivinicultura como uma atividade economicamente rentável no país.

Segundo dados da Revista da Fruta, a região Sul é a maior produtora de uva do Brasil com aproximadamente 58,91% da produção nacional. Em 2018 sua produção chegou a 822.689 toneladas.

A partir da uva (figura 3) é possível produzir uma variedade de produtos, tais como vinho, suco, geleia, uva passa, ou consumi-la *in natura*.

Figura 3 - Uva

Fonte: https://www.revistadafruta.com.br/

3.2.4.1 Engaço de uva

O bagaço é o produto resultante da prensagem dos grãos ou bagas. Ele é constituído pela película, sementes e restos da polpa da uva, representando, normalmente, 15% do peso total do grão. Este material contém água, restos de açúcar, proteínas, lipídios, sais minerais, celulose e outras substâncias, sendo o principal resíduo do processo de vinificação (CZAMANSKI, 2013; SCHÄFFER, 2015).

É usualmente empregado como ração animal ou para adubação do solo. Devido à presença de fibras, o uso como ração animal é interessante, mas só pode ser aproveitado como complemento, visto que a quantidade de fibras é elevada e há a presença de compostos tânicos, os quais podem causar diversos danos aos animais como diminuição da taxa de crescimento e baixa eficiência de alimentação ou até mesmo a morte, caso a concentração de taninos ultrapassa os 5% (CZAMANSKI, 2013; DESHPANDE, 2002; SCHÄFFER, 2015).

A partir do engaço da uva é possível recuperar o tartarato de potássio e de cálcio, assim como extrair compostos corantes, tais como as antocianinas e os taninos, que são utilizados na indústria alimentícia (SCHÄFFER, 2015). Demiral e Ayan (2011) produziram bio-óleo com um rendimento de 27,6% a partir do bagaço através do processo de pirólise. Antunes e seus colaboradores

(2012) conseguiram remover o diclofenaco sódico de uma solução aquosa por adsorção, atingindo um percentual de remoção entre 16,4 e 22,8%. Utilizou-se o bagaço sem nenhum tipo de tratamento físico ou químico, o material foi apenas fatiado e peneirado até um diâmetro menor que 150 µm. Farinella *et al.* (2008) removeram Cd (II) e Pb (II) de uma solução aquosa com o bagaço por adsorção, também sem nenhum tipo de tratamento físico ou químico anterior. Conseguiu-se atingir uma capacidade de adsorção de 0,774 e 0,428 mmol g^{-1} para o Cd (II) e Pb (II), respectivamente.

As sementes representam entre 2 e 5% do peso da baga, sendo um resíduo de grande interesse dos processos de industrialização da uva. Isso se deve ao óleo presente neste material, o qual constitui de 10 a 20% do peso da semente e é rico em ácidos graxos e compostos fenólicos, além de exibir uma elevada quantidade de vitamina E (60 a 120 mg por 100 g), um antioxidante natural.

Ismail, Moawed e Mohamed (2015) ressaltam a importância do óleo da semente de uva apresentando alguns compostos existentes nele. Segundo estes autores, entre os ácidos graxos há 69 - 78% de ácido linoléico, 5 - 11% de ácido palmítico, 15 - 20% de ácido oleico e 3 – 6% de ácido esteárico. Os compostos fenólicos presentes são o ácido gálico, catequina, epicatequina e procianidinas. Apesar da possibilidade de extração de um óleo de qualidade da semente da uva, na maioria dos casos este material é utilizado como adubo juntamente com o bagaço e o engaço.

Devido à lenta biodegradabilidade, seu uso como adubo é desaconselhável, visto que a conversão total da matéria orgânica não será atingida de uma safra para a outra (CZAMANSKI, 2013). De acordo com Freitas (2007), o óleo proveniente da semente de uva já é industrializado na Europa, sendo utilizado na indústria alimentícia, de cosméticos e farmacêutica. Na indústria alimentícia, o óleo de semente de uva pode substituir praticamente todos os óleos vegetais, já que apresenta excelente digestibilidade e é ideal para dietas que buscam uma redução dos níveis de colesterol. No caso da indústria de cosméticos, o óleo é utilizado para produção de sabonetes finos, sabões e emulsões, sendo especialmente recomendado para o tratamento de estrias nas gestantes devido a presença de vitamina E e compostos fenólicos.

Na indústria farmacêutica, o óleo desempenha papel importante na elaboração de medicamentos, atuando com seu poder antioxidante que pode proteger vitaminas e outros compostos da degradação.

O engaço (figura 4) corresponde à parte lenhosa do cacho da uva, apresentando como funções dar suporte e servir como via de alimentação às bagas. Ele é formado por tecidos lignificados, exibindo um elevado teor de fibras, tais como lignina, celulose e hemicelulose (DEIANA *et al.,* 2009; ZANELLA, 2015).

Figura 4 - Engaço de uva

Fonte: https://rr.sapo.pt/2019/10/18/pais/engaco-de-uva-uma-ajuda-na-cura-de-feridas-do-pe-diabetico/noticia/168636/

O engaço é o principal resíduo da uva, ele representa apenas 3 a 7% da massa da vindima, mas em volume corresponde a 30% do total, o que o torna um material de difícil armazenamento (SCHUMACHER, 2007). Além disso, é relatado por Deiana *et al.,* (2009) que o acúmulo do engaço pode atrair insetos e roedores, sendo que, para evitar este problema, usualmente espalha-se este material sobre o solo da plantação.

Quando comparado ao bagaço e às sementes, o engaço é provavelmente o resíduo de menor utilidade atualmente, justificando uma maior exploração sobre novas aplicações deste material. Mesmo com a existência de alguns estudos sobre seu aproveitamento, ele é utilizado basicamente como fertilizante devido à presença de potássio e alguns outros minerais, tais como sódio, cálcio e magnésio. Por outro lado, sua lenta biodegradabilidade e a

possibilidade de alteração da composição química do solo, o tornam um fertilizante de pouca qualidade (DEIANA *et al.,* 2009; PROZIL, 2008; PROZIL, EVTUGUIN e LOPES, 2012; ZANELLA, 2015).

Entre os estudos realizados que buscam gerar um valor agregado ao engaço da uva, encontram-se pesquisas para a obtenção de compostos antioxidantes (SPIGNO; FAVERI, 2007; SÁNCHEZ-VALPEÑAS, 2015), produção de biogás (DINUCCIO, 2010), recuperação de açúcares fermentescíveis para produção de bioetanol (EGÜÉS *et al.,* 2013) e recuperação de celulose e hemicelulose (SPIGNO, PIZZORNO e FAVERI, 2008).

As características estruturais do engaço da uva possibilitam a utilização como matéria prima com boa fonte de carbono para a produção de carvão ativado. A Tabela 1 mostra os dados da literatura relativos à composição lignocelulósica do engaço da uva.

Tabela 1 - Características químicas do engaço da uva

Elemento	**% em massa**
Cinzas	5-10
Celulose	24-38
Lignina	20-33
Hemicelulose	14-21
Outros	16-21

Fonte: Zanella, O.; 2015.

3.3 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Os carvões ativados são obtidos através de duas etapas: a carbonização do material precursor, através da queima e a ativação propriamente dita. O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições de processamento possam ter alguma influência na estrutura e propriedade do

produto, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor (CLARK, 2010).

O carvão ativado pode ser produzido a partir de qualquer precursor carbonáceo ocorrendo sintético ou naturalmente. A economia do processo normalmente indica a seleção de matérias-primas prontamente disponíveis e de baixo custo a partir de resíduos ou recursos renováveis, como a borra de café, resíduos de frutas (coco, banana, laranja, abacaxi, caroço de pêssego), cascas, madeira, ossos, tanto pelo alto custo das matérias-primas não renováveis, quanto pelas questões ambientais (sejam elas a exploração de recursos não renováveis, quanto a destinação de resíduos) (SCHETTINO JUNIOR, 2004; CASTRO *et al.,* 2009; CRUZ JUNIOR, 2010; PEREIRA, 2010; AWOYEMI, 2011; AZNAR, 2011; NIEDESBERG, 2012; WERLANG *et al.,* 2013; BARBOSA *et al.,* 2014).

Segundo Alves (2012) e Calgon (2013), os carvões ativados podem ser fabricados na forma granular, em pó ou na forma de fibras a partir de uma grande variedade de matérias-primas.

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do material precursor em atmosfera inerte, em temperaturas entre 500°C e 800ºC. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H_2, CO_2 e CH_4), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior (CLAUDINO, 2003). Durante a carbonização os biopolímeros do material precursor, como a celulose, se decompõem e perdem constituintes como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, os quais escapam como produtos voláteis. Há também a perda de moléculas orgânicas de diferentes tamanhos de cadeia (alcoóis, ácidos, cetonas, etc). O carvão obtido pela carbonização do material celulósico é essencialmente microporoso, porém estes ainda estão obstruídos ou parcialmente obstruídos pelos produtos de decomposição. Então, para aumentar o volume dos microporos torna-se necessário fazer a ativação (CLARK, 2010; BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988).

A carbonização pode ser realizada em fornos convencionais, por condução ou convecção, ou ainda em fornos de micro-ondas que utilizam ondas eletromagnéticas para transferência do calor. O aquecimento em micro-

ondas gera menores perdas de energia para o ambiente, e consequentemente, tem maior economia de energia quando comparado aos fornos convencionais (YAGMUR *et al.,* 2008).

A ativação pode ser física ou química, cujos objetivos principais são desobstruir os poros formados na etapa de pirólise e modificar algumas características como estrutura dos poros, superfície química e a área superficial. Os processos de ativação visam à obtenção de um carvão microporoso, pela retirada de componentes orgânicos como o alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos que possam obstruir os poros. Estas técnicas levam a formação de sítios eletricamente instaurados, com intensificada capacidade adsortiva (ROCHA *et al.,* 2006).

As etapas de pirólise e ativação podem ser realizadas tanto de forma conjunta como separadas. Na forma conjunta, o precursor é misturado com agentes de ativação durante a pirólise, onde que os ativadores químicos são usados em diferentes proporções, atuando de forma a desidratar, influenciando de forma direta a pirólise do precursor, evitando liberação de matéria orgânica volátil através da aromatização do esqueleto do carvão e da maior fixação do carbono (TEIXEIRA, J.J., 2020).

Quanto a utilização de ativação de forma separada, faz-se a pirólise da amostra, e logo após é feita a impregnação com o agente escolhido a fim de obter o CA (GUO *et al.,* 2000).

Vantagens do método de ativação após pirólise:

- Maior rendimento;
- Menor perda de agentes oxidantes;
- Simplicidade de ativação, utilização de temperaturas menores de ativação, inclusive para o presente trabalho onde foi utilizada temperatura ambiente;
- Possibilidade de variação de agente de ativação, pós pirólise.

Na ativação química, a ativação é feita por impregnação do material com certos agentes químicos, como ácido fosfórico, cloreto de zinco, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. O agente ativador utilizado neste trabalho foi o cloreto de zinco ($ZnCl_2$). Segundo Fernandes (2008) a ativação com $ZnCl_2$ cria mais espaço entre as cadeias de carbono resultando em mais microporosidade e maior área de superfície em comparação ao processo sem o

uso do agente químico. Uma das funções mais importantes do $ZnCl_2$ é a dilatação da estrutura molecular da celulose presente nos materiais carbonáceos, consequência da quebra de ligações laterais das moléculas de celulose, e que resulta no aumento de espaços inter e intra micelas. Em consequência, o $ZnCl_2$ promove o desenvolvimento da estrutura dos poros do carvão ativado. HAIMOUR e EMEISH (2006) publicaram um estudo da caracterização do carvão ativado produzido a partir da semente de tamareira. Foi observado que, o carvão ativado com $ZnCl_2$ apresentou melhor eficiência na adsorção comparado ao carvão ativado com H_3PO_4. Além disso, o primeiro mostrou ser menos dependente do tempo de ativação em relação ao segundo.

A ativação física ocorre através do uso de substâncias como CO_2 e vapor d'água, e o objetivo é oxidar os materiais orgânicos que estavam causando a obstrução dos poros formados na etapa de carbonização. Ocorre em temperaturas entre 800ºC a 1100ºC. As alterações no carvão ativado são influenciadas pelo agente utilizado, tempo e temperatura de ativação (FERNANDES, 2008; BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; AWOYEMI, 2011).

3.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DO CARVÃO ATIVADO

3.4.1 Porosidade

Porosidade consiste em uma das características mais relevantes para a avaliação da capacidade de adsorção do carvão ativado. Neste contexto, a presença de microporos em sua estrutura é responsável por suas propriedades adsortivas, pois a quantidade de material adsorvido nos macroporos normalmente é desconsiderada (MORENO-CASTILLA, 2004). Desta forma, a distribuição do tamanho de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da porosidade, já que está profundamente relacionada à área superficial apresentada pelo material. A existência de poros no carvão ativado é consequência de uma complexa estrutura formada através de um aglomerado de camadas irregulares de carbono, e por existir espaços nas camadas, não é possível à formação de grafite mesmo quando aquecido a 300°C (LIMA, 2014).

Para classificar o tamanho dos poros, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1997) construiu três principais grupos que estão de acordo com o diâmetro dos poros presentes no carvão ativado:

- Microporos: apresentam um diâmetro médio ($\phi < 2nm$); contribuem para grande parte da área superficial específica que é responsável pela alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como gases e solventes de baixo peso molecular.
- Mesoporos: apresentam diâmetro médio ($2 < \phi < 50nm$); são importantes para a adsorção de moléculas grandes, como as de corantes, e são responsáveis por grande parte da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
- Macroporos: apresentam diâmetro ($\phi > 50nm$); contribuem muito pouco para a adsorção. Deste modo, sua principal função é servir como meio de transporte para as moléculas menores.

Estudos demonstram que a capacidade de retenção do carvão ativado ocorre nos microporos, os quais constituem aproximadamente 95% da área superficial específica do adsorvente, restando 5% para os mesoporos e macroporos. Entretanto, estes desempenham uma importante função de acessibilidade no carvão ativado, pois possibilitam o transporte de moléculas no interior do material onde, geralmente, se encontram as moléculas de adsorbato (BANSAL; GOYAL, 2005).

Durante a produção de carvão ativado, o controle da distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial do carvão ativado são aspectos importantes, pois, a maior parte das aplicações de adsorventes demanda de um grande volume de microporos (NARSRIN, 2000).

Existem diferentes técnicas para caracterização da distribuição dos poros, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais empregadas. Desta forma, a distribuição de tamanho ou volume de poros em função do diâmetro pode ser calculada a partir da pressão relativa, na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. Também é empregado o processo inverso, na qual a evaporação do líquido contido no poro será mensurada (SHEN, 2003). Outra forma de determinação pode ser realizada através de testes

utilizando iodo para microporosidade e testes empregando Azul de Metileno para mesoporosidade (MOCELIN, 2007).

3.4.2 Química de superfície

O processo de adsorção é um fenômeno físico ou químico em que uma substância, chamada adsorbato, une-se fortemente à superfície de contato de um material, chamado adsorvente. Na adsorção ocorre uma acumulação de moléculas sobre a superfície do adsorvente. Quando um adsorvente se encontra em contato com o soluto, há um decréscimo de sua concentração na fase líquida e um aumento sobre a superfície do adsorvente, até se obter uma condição de equilíbrio (GOLIN, 2002; MUCCIACITO, 2006). Classificam-se os fenômenos adsortivos quanto às forças responsáveis em dois tipos:

A adsorção física ou fisiosorção: O adsorbato e o adsorvente interagem por forças atrativas de Van der Walls. Esse tipo de interação gera um fenômeno reversível, onde é possível observar que mais de uma camada do adsorbato é ligada a superfície do adsorvente e o equilíbrio é alcançado rapidamente. O tipo de interação é de longo alcance e fraca, liberando uma baixa energia;

A adsorção química ou quimiossorção: O adsorbato é ligado à superfície do adsorvente em forma de apenas uma única camada, por meio de um compartilhamento ou a troca de elétrons. O tipo de interação é na forma de ligação química, normalmente do tipo covalente. Há irreversibilidade na ligação e liberação de energia similar a uma reação química.

A química de superfície é responsável por fornecer informações para o uso do material adsorvente, catalisadores e suportes para substâncias ativas (GORGULHO *et al.,* 2008; VASQUES, 2012). As aplicações são fortemente influenciadas por heteroátomos da superfície do carvão, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e aos componentes inorgânicos presentes (OLIVEIRA, 2008). Então, a descrição analítica dos grupos funcionais de superfície do carvão torna-se imprescindível para o desenvolvimento de futuras aplicações.

Os grupos funcionais de oxigênio são os mais importantes, pois influenciam diretamente nas características da superfície do carvão. Nos planos basais da

estrutura encontram-se átomos de carbono insaturados, formando sítios que estão associados a altas concentrações de pares de elétrons e exercem um papel significativo na quimiossorção (AHMADPOUR, 1996). Quando as moléculas de oxigênio são introduzidas na superfície do carvão, podem ser adsorvidas fisicamente, sendo reversível ou quimicamente, sendo irreversível, pela superfície. A forma de ligação depende, na maioria das vezes, da temperatura. Desta forma, se a temperatura for elevada, a quimiossorção de oxigênio aumenta e as moléculas se dissociam em átomos que reagem quimicamente com os átomos de carbono, formando os grupos de oxigênio da superfície (REINOSO; SABIO 1998). Dentre os grupos de oxigênio destacam-se: o carboxil, o carbonil, os grupos fenólicos e lactônicos (GORGULHO *et al.,* 2008; PAGNANELLI *et al.,* 2004)

A superfície apresenta grupos funcionais formados por ligações químicas de átomos de carbono com heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e enxofre). Para determinar os grupos de superfície dos materiais carbonosos, vários métodos têm sido empregados. O método mais conhecido é a neutralização seletiva de grupos de superfície por uma solução alcalina com $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaOH ou por uma solução ácida de HCl. De acordo com este método, os grupos de superfície são classificados quanto: à natureza ácida (carboxílico, lactônicos, fenólicos e carbonilos) e natureza básica (pirona e cromeno) dependendo fortemente da sua capacidade em adicionar ou eliminar prótons (PUZIY *et al.,* 2004).

No âmbito da superfície do carvão ativado existem características ácidas e básicas. As ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. Entretanto, as funções como pirano, éter, carbonilas e hidroxilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão (CASTILLA *et al.,* 2000; OLIVEIRA, 2008).

É importante ressaltar que as cargas elétricas dos grupos de superfície podem dificultar ou facilitar a adsorção das moléculas na superfície do carvão. Se o adsorbato tem a mesma carga elétrica da superfície do carbono, ocorrerá a repulsão, inibindo o processo de adsorção (AHMEDNA, 2000).

A composição da biomassa lignocelulósica tem efeito significativo na estrutura microporosa do carvão ativado. Pesquisadores confirmaram que a lignina é a principal fonte de carbono puro, enquanto a celulose e a hemicelulose são as frações voláteis de biomassa (GONZÁLEZ *et al.,* 2003).

A decomposição da lignina começa em temperaturas baixas (160-170°C), e este processo continua a uma taxa baixa até temperaturas próximas de 900°C. O segundo componente a se decompor é a hemicelulose, seguido pela celulose. A decomposição desses dois polímeros ocorre num intervalo de 200-400°C. Neste intervalo de temperatura ocorre a decomposição principal da biomassa. Portanto a composição da biomassa lignocelulósica é um parâmetro importante na formação de resíduo carbonado e os resultados mais elevados de conteúdo de lignina indicam maior rendimento de carbono puro (STREZOV *et al.,* 2007). As composições de algumas biomassas lignocelulósicas estão indicadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Características químicas de biomassas lignocelulósicas (% em massa seca)

Biomassa	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Caroço de pêssego	26,6	24,3	47,7
Caroço de damasco	39,7	34,5	25,7
Eucalipto (madeira)	57,3	16,8	25,9
Casca de coco	48,9	19,8	30,1
Casca de noz	25,6	22,1	52,3
Casca de palmeira	29,7	16,9	53,4

Fonte adaptada: Zanella, O.; 2015.

Reed e Williams (2004), estudaram cinco amostras de biomassa com conteúdo de celulose, hemicelulose e lignina significativamente diferentes. Eles observaram que a temperatura de decomposição térmica em atmosfera de N2 estava na gama de 325-400°C para a celulose, 250-350°C para a hemicelulose e 200-720°C para a lignina. Eles também concluíram que a amostra com maior teor de lignina apresentou o maior rendimento de carvão e, consequentemente, maior quantidade de carvão ativado.

3.5 CORANTES

A importância dos corantes para a civilização humana é bem evidente, visto que muitas indústrias utilizam corantes e pigmentos para colorir seus produtos. São exemplos disso as indústrias de tintas, plásticos, couro, papel, alimentos, entre outras (GUARATINI E ZANONI, 2000). Estima-se que no mundo são produzidas

anualmente entre $7x10^5$ e $1x10^6$ toneladas de corantes artificiais, sendo que 26.500 tons são produzidos somente no Brasil. Aproximadamente 10.000 tipos de corantes e pigmentos são utilizados industrialmente. Devido às baixas taxas de fixação ao longo do processamento, uma grande parcela destes corantes é descartada nos efluentes industriais (DOTTO *et al.,* 2011).

Um dos grandes consumidores dos corantes são as indústrias têxteis. Esse tipo de atividade industrial é uma das maiores geradoras de efluentes líquidos, consumindo cerca de 15% de toda água doce destinada às indústrias, devido à grande quantidade utilizada nos processos. A maior parte dessa água é utilizada no tingimento (52%), seguido pelos processos de preparação (41%), refrigeração (6%) e acabamento (1%) (PERUZZO, 2003; SILVA, 2005).

Dentre os corantes mais utilizados no mundo, o azul de metileno tem ganhado espaço nas diferentes áreas de pesquisas, podendo ser usado como traçador de águas contaminadas em estudos de adsorção para tratamento de efluentes têxteis, na verificação do nível de bactérias no leite, nas análises de ácido ascórbico, detergentes, percloratos e peróxidos, entre outras funções (LONGHINOTTI, 1996). É um corante aromático heterocíclico solúvel em água ou álcool, é pouco tóxico e absorve intensamente na região do UV-visível ($\lambda_{máx}$ = 655nm em água). Possui a tendência de formar agentes agregadores, que alteram a eficiência da fotossensibilização, diminuindo a quantidade de oxigênio singleto gerada na presença de um estímulo luminoso (LIMA *et al.,* 2017).

Segundo Aygun *et al.,* (2003), o corante azul de metileno é um dos compostos mais utilizados em teste de adsorção porque é considerado um composto modelo para o estudo da remoção de contaminantes orgânicos de soluções aquosas. Em relação aos riscos ambientais, se o azul de metileno for lançado em lagos ou em rios sem tratamento adequado, pode gerar alterações na atividade fotossintética, pois de certa forma impede a passagem de radiação solar. Dessa forma, provoca modificações na biota aquática e causa toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (HONORATO *et al.,* 2015).

4. METODOLOGIA

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Química do Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS), durante o primeiro semestre de 2021.

Neste capítulo será apresentada a metodologia para a realização do carvão ativado, bem como de sua posterior caracterização e eficiência nos testes de adsorção do corante Azul de Metileno, utilizando como material precursor o engaço de uva.

4.1. PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

4.1.1 Obtenção do material precursor

Na produção do carvão ativado foi utilizado como material precursor engaço de uva por se tratar de um resíduo agrícola comum da região Serrana do RS.

O engaço da uva utilizado nesta pesquisa foi doado por uma empresa localizada no município de Caxias do Sul, RS.

4.1.2 Preparação da matéria-prima

O engaço de uva recebido foi seco ao sol, por cinco dias (em temperatura ambiente média de 27°C). Após, triturado primeiramente em um processador e numa segunda etapa em um liquidificador. Em seguida foi passado por três peneiras de diferentes granulometrias (0,02, 0,25 e 0,5mm).

Desta maneira obtivemos três granulometrias de engaço (entre 0,02 e 0,25mm, entre 0,25 e 0,5mm e acima de 0,5mm), que podem ser observadas nas figuras 5, 6 e 7.

Figura 5 - Engaço de uva acima de 0,5mm

Fonte: Autora, 2021.

Figura 6 - Engaço de uva entre 0,25 e 0,5mm

Fonte: Autora, 2021.

Figura 7 - Engaço de uva entre 0,02 e 0,25mm

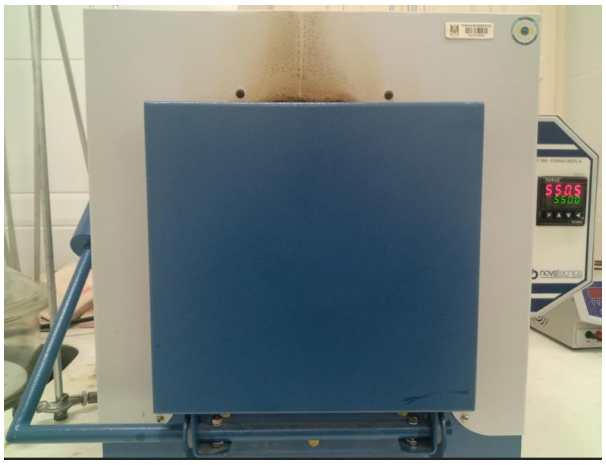
Fonte: autora, 2021.

4.1.3 Processo de carbonização

Para o processo de carbonização foi utilizado um forno tipo mufla Novus Modelo NT 380 (Figura 8), em três temperaturas diferentes 500, 700 e 900°C. Para cada temperatura e cada granulometria as amostras foram carbonizadas em quatro tempos diferentes, sendo eles 20, 40, 60 e 120 minutos.

Em função do tempo não foi possível fazer as análises nas amostras em todos os tempos, optando-se então pelos tempos de 40 e 120 minutos. As amostras foram pesadas antes e após a carbonização, para verificar a perda de massa durante o processo.

Figura 8 - Forno tipo mufla utilizado na carbonização do material precursor



Fonte: Autora, 2021.

4.1.4 Processo de ativação

Para ativação do material foram separadas 5g do engaço de uva carbonizado e colocados em contato dinâmico, durante 24 horas, a temperatura ambiente, com 5 g de cloreto de zinco dissolvido em 15 ml de água deionizada, garantindo assim uma proporção de 1:1:3 ($ZnCl_2$(s)/material precursor/água).

As amostras que passaram pelo processo de ativação foram lavadas, primeiramente, com uma solução de ácido clorídrico a 2,5%, para total eliminação dos íons de zinco e desobstrução dos poros, e com água deionizada até o ajuste

de pH (em torno de 6,0) e então filtradas em papel filtro qualitativo. As amostras então foram levadas à estufa durante duas horas com uma temperatura de 100°C. Após a secagem total, todas as amostras ativadas foram armazenadas em recipientes fechados e identificados.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A caracterização físico-química do carvão produzido a partir do engaço de uva foi realizada para os dados de densidade, teor de umidade, cinzas e pH. A caracterização também foi realizada para os diferentes materiais utilizados no processo produtivo sem a etapa de carbonização e para o carvão ativado comercial. O rendimento foi analisado para todas as temperaturas de amostras carbonizadas e a eficiência foi realizada em todas as temperaturas, com o engaço *in natura*, carbonizado sem ativação e carbonizado ativado, todas as amostras foram deixadas sob agitação no azul de metileno por 60 minutos. O engaço da uva foi caracterizado segundo a metodologia proposta no trabalho de Nogueira e Rendeiro (2008).

Optou-se por não fazer a caracterização físico-química no carvão ativado em função da quantidade de amostra disponível.

4.2.1 Determinação do pH

A análise do pH das amostras foi realizada após a segunda etapa de lavagem do carvão ativado (com água destilada). Após as amostras foram filtradas com auxílio de um funil com papel filtro. Em seguida o pH foi medido com auxílio de um pHmetro previamente calibrado.

4.2.2 Determinação do rendimento gravimétrico

O rendimento foi utilizado para compreender o comportamento da perda do material no processo de queima. Após a carbonização as amostras foram resfriadas em um dessecador por aproximadamente 4 horas. Em seguida as amostras de carvão obtidas foram pesadas e então foi calculado o seu rendimento conforme a equação 1:

$$RGC = \left(\frac{Pcarv}{Pbiomassa}\right) 100 \quad (1)$$

Onde:

RGC= rendimento gravimétrico da carbonização (%);

P_{carv}= peso do material carbonizado (g);

$P_{biomassa}$= peso da biomassa (g).

4.2.3 Determinação de Umidade

O método empregado consiste na secagem em estufa (105 °C ± 5°C) para remoção da água por aquecimento. As amostras foram colocadas em cadinhos inicialmente pesados que sofreram secagem em estufa. Os cadinhos contendo as amostras foram resfriados em um dessecador, tendo sua massa novamente determinada. Após, os cadinhos retornaram à estufa e este procedimento foi repetido até a obtenção de massa constante. Foi calculada, então, a porcentagem de umidade segundo a metodologia proposta no trabalho de Nogueira e Rendeiro (2008).

$$\% \text{ Umidade} = (A-B) / C \times 100 \quad (2)$$

A= peso do cadinho + amostra, g

B= peso do cadinho + amostra após o aquecimento, g

C= peso da amostra, g

4.2.4 Determinação de Cinzas

O método utilizado consiste na incineração em forno tipo mufla, no qual toda a matéria orgânica será queimada. As amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana tarados que permaneceram em forno tipo mufla (550 ºC ± 5°C) até total queima da matéria orgânica. A diferença entre a massa da amostra com o cadinho

e a massa do cadinho forneceu a massa das cinzas da amostra (AOAC,1997). O teor de cinzas foi calculado pela equação 3:

$$\% \text{ Cinzas} = (A-B) / C \times 100 \quad (3)$$

A= peso do cadinho + amostra, g
B= peso do cadinho + amostra após o aquecimento, g
C= peso da amostra

4.2.5 Determinação da Densidade

O método empregado corresponde a determinação da massa específica aparente do carvão ativado. A massa de amostra compactada por unidade de volume, em uma proveta de 50 ml calculada e expressa em g cm^{-3}.

Em uma proveta de 50 ml adicionamos massa do carvão ativado até a marca de 10 ml, foi compactado com leves batidas, pesado e anotado o peso. O mesmo processo foi realizado de 10 em 10 ml até chegar em 50 ml. Todas as densidades foram realizadas em triplicatas e o resultado é a média aritmética encontrada.

4.3 TESTES DE ADSORÇÃO

Para realização dos testes de adsorção foram utilizadas soluções aquosas do corante Azul de Metileno, fórmula química = $C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O$, λ_{max} = 655 nm.

Para estes testes, o material já moído foi separado nas três faixas de granulometrias adotadas. Inicialmente 0,4 g de material adsorvente foram colocados em contato com uma solução de 60 mL de azul e metileno, na concentração de 50 mg L^{-1}, e mantidos em agitação durante o tempo de 60 minutos. O procedimento foi realizado em duplicata. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas em uma centrífuga Micro 200 (figura 9), com velocidade de 13200 rpm por 3 minutos e foi determinada a absorbância em um espectrofotômetro UV/Vis Perkin Elmer 465 (figura 10).

Figura 9 - Centrífuga utilizada nos testes

Fonte: Autora, 2021.

Figura 10 - Espectrofotômetro UV/Vis utilizado nos testes

Fonte: Autora, 2021.

Para os testes de adsorção, foram utilizados como material adsorvente o engaço de uva *in natura* (NAT), o carvão do engaço da uva sem tratamento químico (C), o carvão do engaço da uva ativado quimicamente com $ZnCl_2$ (CA) e o carvão ativado comercial (CAC)

4.3.1 Efeito da Granulometria do material adsorvente

Nestes testes verificou-se a influência das três granulometrias do engaço de uva na adsorção do AM.

4.3.2 Efeito da Temperatura do material adsorvente

Nestes testes verificou-se a influência da temperatura de pirólise do engaço de uva na adsorção do AM.

4.3.3 Efeito do Tempo de que7ima do material adsorvente

Nestes testes verificou-se como o tempo de pirólise do engaço influencia na adsorção do AM.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

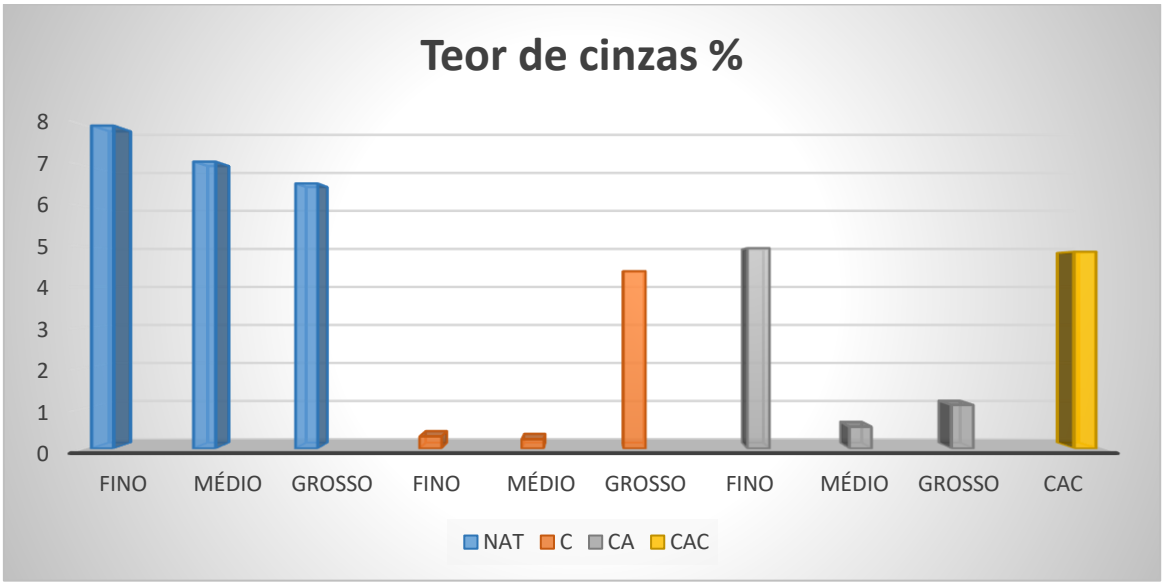
5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO RESÍDUO

5.1.1. Teor de cinzas

O teor de cinzas foi resultante da queima dos componentes orgânicos e da oxidação dos inorgânicos no forno tipo mufla, submetido ao controle de temperatura.

Na Figura 11 estão apresentados os valores de cinzas obtidos na queima do engaço de uva.

Figura 11 - Teor de cinzas das amostras



Fonte: Autora, 2021.

Observou-se que o engaço NAT foi o que apresentou maior teor de cinzas, seguido do carvão ativado comercial (CAC), carvão ativado (CA) e carvão sem ativação (C).

Pode-se observar que o engaço de uva *in natura* fino e médio apresentaram mais de 7% de teor de cinzas, o que poderia comprometer o processo de combustão segundo Vale *et al.,* (2011), pois as cinzas interferem no poder calorífico causando perda de energia, além de prejudicar a transferência de calor. O engaço de uva moído grosso está dentro da faixa de 7% de cinzas. O carvão ativado

comercial juntamente com o carvão ativado fino e o carvão grosso apresentaram resultados semelhantes. Os melhores resultados de cinzas foram apresentados no carvão fino, médio e o carvão ativado médio onde os mesmos não chegaram a 1% de cinzas.

Bansode (2003) e Brinques (2005) dizem que teor de cinzas é relacionado diretamente com os minerais presentes na biomassa de origem para a produção do biocarvão, e estudos mostram que biocarvões provenientes de biomassa da agricultura, e ativados de maneiras diferentes, apresentam o teor de cinzas variando numa escala de 1,4 a 9,6 %. O biocarvão produzido neste trabalho está dentro dessa faixa.

Segundo Schettino Junior (2004), quando o carvão é tratado termicamente há um aumento no teor de cinzas, que de acordo com os estudos, pode estar relacionado à subprodutos formados no processo de ativação. Este aumento no teor de cinzas também pode estar relacionado ao fato de que, com o tratamento térmico, sai uma quantidade maior de matéria orgânica, aumentando assim, a quantidade de matéria inorgânica, se comparado com o material inicial antes do aquecimento em estufa.

5.1.2. Rendimento gravimétrico e perda de massa

Na tabela 3 estão apresentados os valores dos rendimentos gravimétricos obtidos na queima do engaço de uva.

Tabela 3 –Rendimento gravimétrico das amostras de engaço de uva

Temperatura °C	Tempo (min)	Rendimento%		
		Fino	Médio	Grosso
500	40	19,8	12,9	24,3
500	120	6,0	6,8	6,9
700	40	5,7	5,3	7,7
700	120	5,7	4,5	4,0
900	40	4,8	5,4	3,5
900	120	4,9	3,4	4,9

Fonte: Autora, 2021.

Pode-se observar pela tabela que os rendimentos obtidos foram muito baixos (menos de 10%), exceto para a temperatura de 500°C no tempo de 40 minutos na qual o rendimento foi de 24%. Valores superiores a 30%, para madeiras, são encontrados na literatura (ZANUNCIO *et al.,* 2014; LOUREIRO *et al.,* 2019) para o rendimento em carvão, resultados estes que são desejados pelas indústrias. Mesmo se tratando de um resíduo, quanto mais alto o rendimento melhor, pois o gasto energético pelo processo de pirólise é um fator importante a ser considerado.

A temperatura sobre as reações químicas que ocorrem durante o processo de pirólise que, por conseguinte, causa o aumento dos gases não condensáveis. A redução do rendimento de carvão se deve principalmente à termodecomposição da hemicelulose e da celulose. Nas temperaturas superiores, predominaram as reações de termodecomposição da lignina e dos resíduos sólidos da celulose e hemicelulose.

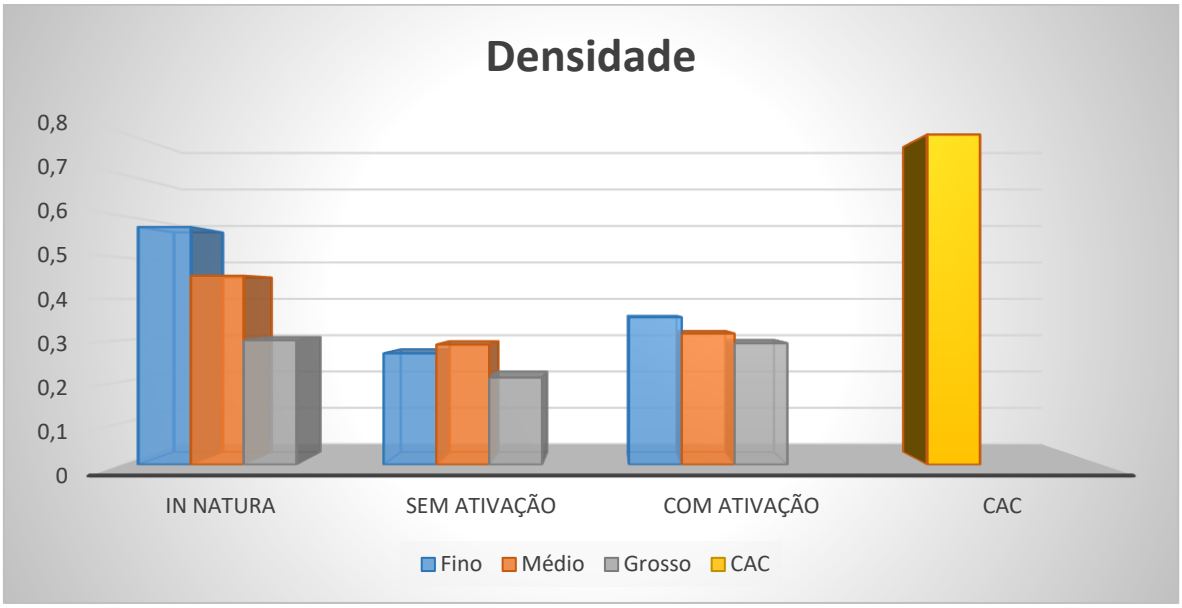
De acordo com Oliveira *et al.,* (2010), as maiores taxas de aquecimento acarretam diminuição no rendimento em carvão, nos teores de materiais voláteis e nos valores de densidade aparente. Quando a pirólise é conduzida a uma baixa taxa de aquecimento, a temperatura demora a atingir um determinado valor, no qual ocorre uma maior taxa de decomposição térmica dos componentes da biomassa, e há uma reduzida velocidade de saída dos compostos recém-formados do sistema. Ao permanecerem no sistema sob alta temperatura, os compostos recém-formados sofrem novas reações de decomposição (reações secundárias), sendo convertidos principalmente em gases e em carvão. A taxa de aquecimento utilizada nos experimentos foi de 10°C/minuto, o que poderia explicar o baixo rendimento, pois em geral na literatura utilizam taxas da ordem de 1°C/minuto.

A perda de massa apresentada se deve aos compostos orgânicos que volatilizam ou carbonizam e produzem gases que, devido à alta temperatura, são emitidos à atmosfera, deixando os poros livres para o processo de adsorção. Na temperatura de 500°C para as três granulometrias, observa-se que a perda de massa foi bem superior no tempo de 40 minutos, o que comprova que ainda havia bastante material sendo volatilizado. Pode-se comprovar isso através da grande quantidade de fumaça que era gerada nessa faixa de temperatura.

5.1.3. Densidade

Na figura 12 estão apresentados os valores dos rendimentos gravimétricos obtidos na queima do engaço de uva.

Figura 12 - Densidade das amostras de engaço de uva



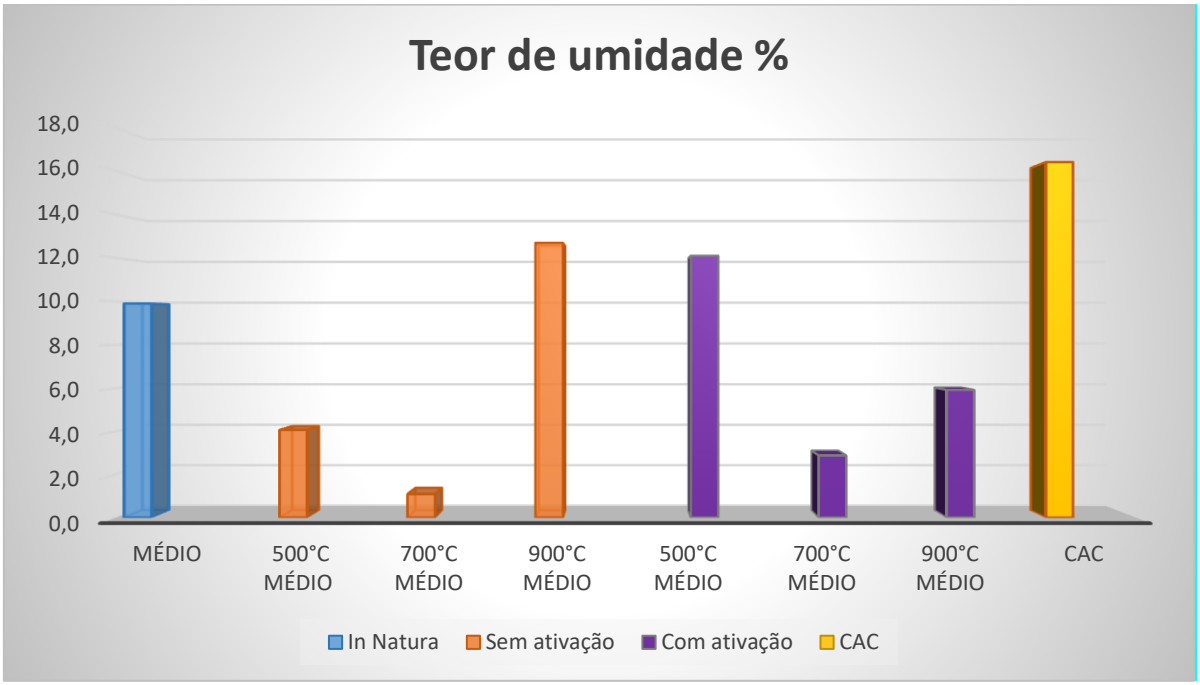
Fonte: Autora, 2021.

Observa-se pelos resultados que a amostra de granulometria maior é a que possui menor densidade. A amostra CF apresenta o menor valor de densidade (0,2103 g/cm³). As amostras NAT possuem uma densidade média de 0,4428 g/m³, as amostras de C (F, M e G) de 0,2562 g/m³ e as amostras de CA 0,3362 g/m³. Essa diferença se dá em função da granulometria, pois quanto maior o tamanho, maior volume ocupa, tendo-se assim um valor menor de densidade. Como nas cinzas não existe essa diferença, os valores são bem próximos, acreditando-se que a diferença é devido a erro experimental, pois o método utilizado não é preciso. Observa-se pelos resultados que o carvão ativado comercial (CAC) possui uma densidade bem acima dos valores encontrados, podendo observar também que entre as amostras o engaço *in natura* apresenta a maior densidade. Não se obteve a informação de qual material foi obtido o CAC.

5.1.4. Umidade

Na figura 13 estão apresentados os valores dos Teores de umidade obtidos nas amostras do engaço de uva.

Figura 13 - Teor de umidade



Fonte: Autora, 2021.

Segundo Farinhaque (1981), durante a combustão de uma biomassa o teor de umidade não deve estar acima de 25%, pois umidades elevadas reduzem o valor do calor de combustão, a temperatura da câmara de queima e a temperatura dos gases de escape. Para o poder calorífico e a condutividade elétrica, quanto mais elevado o teor de umidade, maior será o consumo de energia usada no processo de pirólise (VALCARENGHI; RIBEIRO, 2014). Tomando como base essa informação, os valores encontrados para todas as amostras estão dentro de valores ótimos.

O CAC apresentou o maior valor de umidade, seguido do C a 900°C e o CA a 500°C. O menor valor de cinzas foi encontrado no C à 700°C. Como as amostras eram guardadas após a queima e assim permaneceram por um tempo, acredita-se que os carvões podem ter absorvido umidade durante o tempo em que ficaram guardados, o que explicaria os valores mais altos em algumas amostras.

5.2. ADSORÇÃO

5.2.1. Efeito da granulometria da amostra

Na tabela 4 estão apresentados os valores de eficiência de remoção de azul de metileno com base na granulometria das amostras.

Tabela 4 - Efeito da granulometria na adsorção do engaço da uva

Tipo	Tempo (min) no AM	% Eficiência
NATF	120	98,31
CF	120	65,35
CAF	120	41,39
NATM	120	97,14
CM	120	79,47
CAM	120	63,16
NATG	120	92,02
CG	120	69,46
CAG	120	44,17
CAC	120	98,14

Fonte: Autora, 2021.

Pode se observar pelos resultados que as amostras NAT obtiveram eficiências acima de 90% para remoção do azul de metileno, semelhantes ao resultado obtido para o CAC. Entre as amostras sem e com ativação, os carvões de granulometria média foram os que apresentaram melhor resultado; os carvões de granulometria grosso e fino tiveram resultados semelhantes. Com base nos resultados verificou-se que quanto à granulometria, valores entre 0,02 e 0,5mm pouco interferem na adsorção, apenas o estado físico (*in natura*, carvão ou carvão ativado) influencia na capacidade de adsorção frente ao AM.

5.2.2. Efeito da Temperatura de queima do material adsorvente

Na tabela 5 estão apresentados os valores de eficiência de remoção de azul de metileno.

Tabela 5 - Efeito da temperatura na adsorção do engaço da uva

Tipo	Temperatura (°C)	Tempo (min) Azul de metileno	% Eficiência
NAT	-	120	95,80
C	500	120	82,11
C	700	120	76,90
C	900	120	55,27
CA	500	120	43,95
CA	700	120	46,99
CA	900	120	57,77
CAC	-	120	98,14

Fonte: Autora, 2021.

Pode-se observar pelos resultados obtidos que a eficiência de adsorção é bem superior na amostra *in natura* comparada às amostras nas diferentes temperaturas de queima. Comparando-se os resultados obtidos nas diferentes temperaturas, observa-se que para os carvões sem ativação, quanto maior a temperatura, menor a eficiência. Após o processo de ativação, esse efeito fica invertido, ou seja, quanto maior a temperatura de queima, maior a eficiência, mas essas eficiências são menores que quando se tem as temperaturas de 500° e 700°C.

5.2.3. Efeito do tempo de queima do material adsorvente

Na tabela 6 estão apresentados os valores de eficiência de remoção de azul de metileno em função do tempo de queima do engaço de uva.

Tabela 6 - Efeito do tempo na adsorção do engaço da uva

Tipo	Tempo (min)	Tempo (min) Azul de metileno	% Eficiência
NAT	-	120	95,8
C	40	120	80,84
C	120	120	81,38
CA	40	120	18,33
CA	120	120	48,33
CAC	-	120	98,14

Fonte: Autora, 2021.

Pode-se observar pelos resultados obtidos que a eficiência de adsorção é bem superior na amostra *in natura* comparada às amostras nos diferentes tempos de queima, aproximando-se muito da eficiência encontrada para o CAC. As amostras com ativação apresentaram resultado muito inferior às sem ativação, indicando que para o azul de metileno o engaço de uva carbonizado e ativado não é ideal.

Para as amostras com tempo de queima de 40 minutos a eficiência foi semelhante quando comparada ao tempo de queima de 120 minutos para o carvão sem ativação. Para o CA mais tempo de queima apresenta melhor eficiência de adsorção frente ao AM, demonstrando que quando se faz a ativação, é necessário um tempo maior para se ter maiores eficiências.

6. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- o engaço de uva *in natura* frente ao azul de metileno possui uma melhor adsorção, quando comparado com o carvão sem ativação e o carvão com ativação.

- comparando-se os carvões sem e com ativação, o carvão sem ativação possui uma melhor adsorção do AM.

- a granulometria não se mostrou ser um diferencial no processo com relação à eficiência de adsorção do AM, apenas o tempo de queima e o estado físico.

Desta forma, conclui-se que para o engaço de uva não é necessário realizar a ativação e nem a carbonização.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Testar a eficiência de adsorção com granulometrias maiores de engaço de uva e outras concentrações de AM.
- Realizar outras análises no carvão ativado, como teor de voláteis, teor de carbono, e análise de BET para ver a microporosidade do carvão ativado produzido.
- Obter micrografias dos carvões sem e com ativação.
- Obter carvão ativado a partir de outros resíduos lignocelulósicos e comparar os resultados com os obtidos para o engaço de uva.
- Comparar a eficiência de adsorção do engaço de uva e dos carvões obtidos com outras substâncias tóxicas como metais pesados.

REFERÊNCIAS

AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization. **Bioresource technology,** v. 71, n. 2, p. 103-112, 2000.

AHMADPOUR.; DO, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, **Carbon,** v. 34, n. 4, p. 471-479, 1996.

AYGUN, A, YENISOY-KARAKAS, S., DUMAN, I., "Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties**", Microporous Mesoporous Materials,** v. 66, n. 2-3, pp. 189-195, 2003.

BALAT, M.; BALAT, H. C. Öz, Progress in bioethanol processing, **Prog Energy Combust Sci.**, v. 34, p. 551–573, 2008.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption. Meenakshi**, 2005.

CASTILLA, C. M.; RAMÓN, M. V. L.; MÁRIN, F. C. Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation**. Carbon**, v. 36, p. 1998, 2000.

CEPA – Centro de Socieconomia e Planejamento Agrícola de Santa Catarina. **Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina** – 2011. Disponível em www.cepa.epagri.sc.gov.br. Acessado em setembro de 2020.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café.** Dissertação em Ciência dos Alimentos. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 115 p. 2010.

DAUD, W.; ALI, W.; SULAIMAN, M. Effect of carbonization temperature on the yield and porosity of char produced from palmshell**,** J. **Chem. Technol. Biotechnol.** v. 76, p. 1281-1285, 2001.

DEMIRBA, A. Relationships between lignina contentes and fixed carbono contentes of biomass samples, **Energy Convers Manage**. v. 44, p. 1481-1486, 2003.

DE SALES, P. F.; MAGRIOTIS, Z. M.; ROSSI, M. A. L. S.; RESENDE, R. F.; NUNES, C. A. **Optimization by Response Surface Methodology of the adsorption of Coomassie Blue dye on natural and acid-treated clays. Journal of Environmental Management .** v. 130, p. 417, 2013.

DOTTO, G. L. *et al.,* **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica**. 2011.

EMPRAPA. Cultivo de Banana em Rondônia. EMBRAPA Rondônia. Sistemas de Produção, 2. Versão Eletrônica Dez.2005.Disponível em: Acesso em: 27 de Outubro de 2020.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto.** Dissertação em Química. Universidade Federal da Paraíba. 116 p. João Pessoa. 2008.

FIORENTIN, L. D.; MENON, B. T.; BARROS, S. T. D.; PEREIRA, N. C.; LIMA, O. C. D. M.; MODENES, A. N. Isotermas de sorção do resíduo agroindustrial bagaço de laranja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 14, 653-659, 2010.

GOLIN, D. M. **Carbono ativado. Curitiba: Carbomafra**, Informativo Técnico. p. 16, 2002.

GORGULHO, H. F.; MESQUITA, J. P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Characterization of the surface chemistry of the carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption**. Carbon,** v. 46, p. 1544-1555, 2008.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B., Corantes têxteis. **Quimica Nova,** v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUO, J.; LUA, A. C., Effect of surface chemistry on gas-phase adsorption by activated carbon prepared from oil-palm stone with pre-impregnation, **Separation and Purification Technology**, v.18: n. 47, 2000.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE. G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D.C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.** V. 19, n. 7, p. 705–710, 2015.

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponível em https://iupac.org/. Acesso em: 16 de novembro de 2020.

GONZÁLEZ, J.; ENCINAR, J.; CANITO, J.; SABIO, E.; CHACÓN, M. Pyrolysis of cherry stones: energyuses of the different fractions and kinetic study, **J. Anal. Appl. Pyro**l., v. 67, p 165–190, 2003.

JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Activated carbons from yellow poplar and White oak by H3PO4 activation**, Carbon**, v. 36, (1998) p. 1085-1097

KAYNAK, B.; TOPAL, H.; ATIMTAY, A. Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidized bed**, Fuel Process Technol**., v. 86, 1175-1193, 2005.

LONGHINOTTI, E. et al. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. **Química nova**, v. 19, n. 3, p. 221-224, 1996.

LIMA, R. S. **Adsorção de azul de metileno em biocarvão do endocarpo do fruto do ouricuri (Syagrus coronata (Mart) Becc.) reativado por reação de fento,** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alagoas, 2017.

LIMA, Veronica Bocalon. **Remoção do ácido mefenâmico em solução aquosa com carvão ativado em pó e via oxidação com cloro**. 2014. 100 f. Dissertação - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Bauru, 2014.

LOUREIRO, B. A. et al. Selection of superior clones of Corymbia hybrids based on wood and charcoal properties**. Maderas. Ciencia y Tecnología,** Concepción, v. 21, n. 4, p. 619-630, 2019.

Lli, 2014. **The International Lignin Institute**. http://www.ili-lignin.com, acessado em 24/05/2021.

MASSCHELEIN, W J. **Unit processes in drinking water treatment**. Nova York: Marcel Dekker Ag, 1992.

MOCELIN, C. **Pirólise de Lodo de Esgoto Sanitário: Produção de Adsorventes e óleos Combustíveis.** 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials**. Carbon.** v. 42, n.1, p.83-94, 2004

MUCCIACITO, J. C. **Conceitos e aplicações do carvão ativado. Revista e portal meio filtrante**. São Paulo. Edição 22. Ano V, 2006.

NARSRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J. Production of Micro and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. **Carbon,** v. 38, p. 1905-1915, 2000.

NGERBYE, Y.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, **M. Porous properties of activated carbono produced from Eucalyptus and Wattle wood by carbono dioxide activation**, Korean J. Chem. Eng., 23, (2006) 1046-1054

OLIVEIRA, M. P. **Obtenção, caracterização e aplicações de carvão ativado a partir de caroços de pêssegos.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.

OLIVEIRA, Y.C; CARNEIRO, A.C.O.; VITAL, B.R.; ALMEIDA, W.; PEREIRA, B.L.C.; CARDOSO, M.T. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de Eucalyptus pellita F. **Muell. Scientia Florestalis,** v. 38, n. 87, p. 431-439, 2010.

PAGNANELLI, F.; VEGLIÒ, F.; TORO, L. Modelling of the acid-base properties of natural and sinthetic adsorbent materials used for heavy metal removal from aqueous solutions. **Chemosphere,** v. 54, p. 905-915, 2004.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003.

PROZIL, S.O. **Caracterização Química do Engaço da Uva e Possíveis Aplicações**, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008, (Dissertação de Mestrado).

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O.I.; STAVITSKAYA. Acid-base characteristics of carbon adsorbents, determined by potentiometric titration. **Russian Journal of Applied Chemistry,** v. 77, n. 8, p. 1263-1267, 2004.

REED, A.R.; WILLIAMS, P.T. Thermal processing of biomass natural fiber wastes by pyrolysis, **Int. J. Energy Res.,** v. 28, 131–145, 2004.

RODRÍGUES-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon,** v. 36, n. 3, p. 159-175, 1998.

STREZOV, V.; PATTERSON, M.; ZYMLA, V.; FISHER, K.; EVANS, T.; NELSON, P. Fundamental aspects ofbiomass carbonization, J**. Anal. Appl. Pyrol.,** v. 79, p. 91–100, 2007.

SUHAS, P.; CARROTT, M.; RIBEIRO, C. Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: areview, Biores**. Technol**., v. 98, p. 2301–2312, 2007.

TEIXEIRA, J.L. **Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir da casca de coco verde.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

TSAMBA, A.; YANG, W.; BLASIANK, W. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells, **Fuel Process Technol.,** 87, (2006) 523-530

YAGMUR, E.; OZMAK, M.; AKTAS, Z. A Novel Method for Production of Activated Carbon from Waste Tea by Chemical Activation with Microwave Energy**. Fuel,** v. 87, n. 15-16, p. 3278-3285, 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA (I**BGE**). Disponível em https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistematico-da-producao-agricola.html. Acessado em 05 de maio de 2021.

CAVALCANTE, Volmir Rocha. **Produção de carvão ativado a partir de resíduos coco, banana e laranja.** 2015. 64 f. Tese (Doutorado) - Curso de Processos Ambientais, Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2015.

FIORAVANÇO, João Caetano. **MERCADO MUNDIAL DA BANANA: produção, comércio e participação brasileira**. Iea, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 1-13, nov. 2003.

CENTRO DE PRODUÇÕES TÉCNICAS (**CPT**). Disponível em https://www.cpt.com.br/artigos/producao-banana-negocio-pequenos-medios-grandes-produtores . Acessado em 05 de maio de 2021.

COMPANHIA INTEGRADA DE DESENVOLVIMENTO AGRÍCOLA DE SANTA CATARINA (**CIDASC**). Disponível em http://www.cidasc.sc.gov.br/blog/2017/03/15/cidasc-realiza-curso-em-inclusao-de-pragas-na-habilitacao-para-certificacao-fitossanitaria . Acessado em 01 de junho de 2021.

BEHLING, Samara Moro. **Produção de adsorvente carbonoso preparado a partir da ativação química e física de resíduos de casca de banana**. 2017. 153 f. Tese (Doutorado) - Curso de Mestre em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

CAMARGO, Umberto Almeida. **Embrapa Uva e Vinho**: novas cultivares brasileiras de uva. Bento Gonçalves: Embrapa, 2010. 68 p.

PORTINHO, Rodrigo. **Aproveitamento do engaço da uva para remoção de cafeína por adsorção**. 2016. 102 f. Tese (Doutorado) - Curso de Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

BOLIGON, Jacqueline. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel**. 2015. 87 f. Tese (Doutorado) - Curso de Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.

TEIXEIRA, Josoé da Luz. **Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir da casca de coco verde**. 2020. 88 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

HEYLMANN, Kelly Kathleen Almeida. **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssego no tratamento de efluente têxtil**. 2015. 74 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

FERNANDES, Fabiana Lopes. **CARVÃO DE ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA ATIVADO QUIMICAMENTE COM zncl2 E FISICAMENTE COM VAPOR D'ÁGUA: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

COSTA, Letícia dos Santos. **Utilização do caroço de açaí como leito filtrante no tratamento de água de abastecimento e residuária**. 2014. 116 f. Tese

(Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

ROSSO, Sibele Recco. **Aproveitamento do resíduo da agroindústria da banana: caracterização química e levantamento de parâmetros termodinâmicos**. 2010. 164 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianopolis, 2010.